群论在电子光谱与振动光谱中的应用

董慧茹　著



石油工业出版社



内容提要

全书共分三章，分别介绍群的基本概念、分子对称性、点群及群的表示理论；电子光谱，包括用群论方法推求分子轨道、分子谱项和选择定则，以及用群论来解析双原子分子、络合物和有机化合物的电子光谱；振动光谱，包括分子简正振动的对称性分析、简正振动的频率计算及群论在振动光谱中的应用等内容。

本书可作为分析专业硕士研究生的教材，也可供大专院校有关专业教师和从事化学工作的广大科研人员参考。

图书在版编目（CIP）数据

群论在电子光谱与振动光谱中的应用/董慧茹著．
北京：石油工业出版社，1998.12
ISBN 7-5021-2333-4

Ⅰ．群…
Ⅱ．董…
Ⅲ．①群论-应用-电子光谱
②群论-应用-振动光谱
Ⅳ．0433

中国版本图书馆 CIP 数据核字（98）第 16577 号

石油工业出版社出版
（100011　北京安定门外安华里二区一号楼）
北京市双马有限责任公司排版
北京巨龙印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行
*
850×1168 毫米 11 印张 250 千字 印数 1—1500
1999 年 1 月北京第 1 版　1999 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5021-2333-4/TE·1946
定价：12 元

前　言

群论是从实践中发展起来的一门比较抽象的数学。随着计算机的发展和普及，近年来，它已成为研究各种波谱技术不可缺少的重要工具，并逐渐为较多的化学工作者所熟悉。

目前，有关群论及其在化学和波谱学中应用的专著不断问世，它们给人们以新的启迪，并促进了这门学科的迅速发展。

本书是作者在近几年来对北京化工大学分析专业研究生开设的《波谱分析理论基础》课程的基础上，参阅了有关书籍和资料，结合多年的教学实践和面向教学对象的自身基础编写而成。本着从群论的基本原理入手，按照解决实际问题的原则进行编写，避免了过于繁复的数学推导，尽量做到深入浅出。对读者来说，既容易接受也易于入门，并可为今后进一步深入研究打下基础。

本书从分子结构的几何对称性入手，较系统地介绍了群论在电子光谱和振动光谱中的应用。本书力图从大量典型实例的介绍中使读者领会和掌握群论方法的要领，并使读者能将书中介绍的处理方法应用于实际问题的研究。

本书的编写目的在于，为渴望了解群论及其在电子光谱和振动光谱中的应用，而苦于多数专著偏难的读者，提供一本较为适用的自学和入门用书，也为大专院校教师和广大化学工作者提供一本简明的参考书。

本书在编写过程中，得到了柯以侃教授的热情帮助和指导，并在百忙中审阅了全部书稿，提出了许多宝贵意见，在此

谨向他致以最诚挚的感谢。

由于作者水平所限，错误和不当之处在所难免，希望读者提出批评指正。

董慧茹
1998年1月

目 录

第一章 群论基础

第一节 群的基本概念

群论是一门抽象的数学，有关群的概念和定理较多，一般波谱分析工作者只希望以群论为工具，解决波谱分析中所遇到的一些理论和实际问题，故本节仅介绍本书所涉及到的一些基本概念。

一、群的定义

群是近代数学的一个基本概念，它是按照某种规律相互联系着的一些元素的集合，组成群的元素必须满足下述4个条件：

（1）封闭性。群中任意两个元素的乘积或任意一个元素的二次方，必为群中的一个元素。即

$$A \in G, \quad B \in G$$

则

$$AB \in G, A^2 \in G, B^2 \in G$$

这里所说的乘不一定具有在初等代数中所表示的那种意义，在群中乘法一般不满足交换律。即

$$AB \neq BA$$

(2) 群中元素的乘法满足结合律。如

$$A(BC)=(AB)C$$

一般说来,对于任意个元素的连乘,结合律也必须成立,即

$$\begin{aligned}&(AB)(CD)(EF)(GH)\\&=A(BC)(DE)(FG)H\\&=(AB)C(DE)(FG)H\end{aligned}$$

(3) 群中必存在一个单位元素 E,它与任何元素 X 相乘,都得到该元素本身。
即

$$EX=XE=X$$

单位元素又叫做恒等元素。

(4) 群中每个元素必有一个逆元素,逆元素也是群的元素。
即

$$X\in G,\text{必有 } X^{-1}\in G$$

则
$$XX^{-1}=X^{-1}X=E$$

这里 X^{-1}是 X 的逆元素,X 也是 X^{-1}的逆元素,其积等于单位元素 E。

凡是同时满足上述 4 个条件的集合,就称为群。也就是说,群的特征不在于构成群的是何种元素,而在于它必须服从上述运算规则,这些规则反映了群中各元素间的内在联系。

群可以是有限的也可以是无限的,包含有限个元素的群称为有限群,包含无限个元素的群称为无限群。有限群的元素个

数称为群的阶，记作 h。

若群中元素的所有乘积均满足交换律，即

$$AB = BA$$

则称此群为阿贝尔群，也称为对易群。

下面举几个例子来说明群的定义。

例 1-1　全体整数(包括正数、负数和零)的集合，对于普通加法来说构成一个群。因为：

(1) 满足封闭性，即任何一个整数都可由其它两个整数相加而得到。

(2) 满足结合律，如

$$(5+7)+(8+10)=5+(7+8)+10=30$$

(3) 单位元素是 0，如

$$(-5)+0=0+(-5)=-5$$

(4) 任一整数 n 总有它的逆元素 $(-n)$ 存在，

$$n+(-n)=(-n)+n=0$$

因此，全体整数对于普通加法构成一个群，这个群包含无限个元素，是一个无限群。

例 1-2　图 1—1 是一个对称的三辐轮，沿逆时针方向绕轴转动的对称操作(即转动后，轮子的状态和原来的状态没有区别)构成一个群。

将沿逆时针转 $2\pi/3$ 的对称操作记为 A，转 $4\pi/3$ 的记为 B，转 2π 的记为 E，显然 A,B,E 3 个对称操作构成一个群。因为：

(1) $AB=E$，此式表示先完成操作 B，再完成操作 A 和完

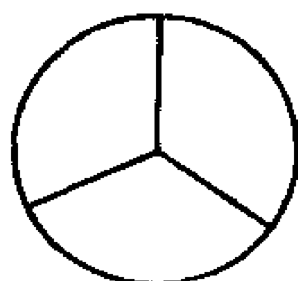


图 1—1　三辐轮

成操作E具有相同的净效应，这就是群的封闭性。

(2) $(AB)E = A(BE)$，此式表示先操作E，后操作(AB)与先操作(BE)，后操作A，具有等效结果，即满足结合律。

(3) E是单位元素，$AE = EA = A$，$BE = EB = B$。

(4) 每个操作都有其逆操作，即$A^{-1} = B$，　$B^{-1} = A$，$E^{-1} = E$。

由于符合群定义条件，所以构成一个群。因为有3个对称操作（即3个群元素），所以是一个三阶的有限群。

例1-3　矩阵

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix},\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix},\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix},\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

对矩阵乘法构成一个群。因为：

(1) 上述4个矩阵任意两个相乘仍然是这4个矩阵中的1个，如

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

(2) 乘法满足结合律，如

$$\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}=$$

$$\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}=$$

$$\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$$

（3）群中的单位元素

$$E=\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$$

（4）存在逆元素，如$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}$的逆元素是其自身。因为：

$$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$$

从上面的一些例子可以看到，这里所指的乘的含义可以是普通的乘法、普通的加法，或者是矩阵的乘法，也可以表示为连续的两个操作；而组成群的元素可以是数、矩阵或对称操作等等。虽然它们的性质互不相同，但都服从共同的运算规则，从数学的角度来看是一样的，都可以用一个抽象的概念“元素”代替。以后所讨论的群主要是由对称操作或由表示对称操作的矩阵所构成，这种群叫作对称操作群。

二、群的乘法表

对于有限群，常常把乘法关系以表格的形式列出，叫作群的乘法表。利用乘法表可以方便地进行群的运算。

1. 乘法表的制作

(1) 乘法表由 h 行和 h 列所组成。首先画出互相垂直的两条线，横向为行，纵向为列，并用群元素标明。

(2) 横向元素称为第一次作用元素，纵向元素称为第二次作用元素。

(3) 由于乘法一般是不可交换的(阿贝尔群除外)，因此对于乘法次序必须有一个规定。习惯上，按照(列元素)×(行元素)的次序。行元素称为右乘因子，先作用；列元素称为左乘因子，后作用，而将两个元素的乘积写在右乘因子与左乘因子行与列的交叉点上。

(4) 将所有的两两元素乘积都填在对应的位置上。

2. 乘法表的说明

(1) 每一个有限群都可以给出一个乘法表。

(2) 乘法表是群的 4 个性质的体现。

(3) 一个操作可以产生其它两个操作连续作用的等效结果。

(4) 每一个操作都存在着一个能够准确地消除该操作作用的操作。

(5) 群中的每个元素在乘法表中的任一行或任一列出现，而且只能出现一次，称此为重排定理。

根据上述原则，可以得出二阶群 G_2 的乘法表为

G_2	E	A
E	E	A
A	A	E

三阶群 G_3 的乘法表的一部分必须如下：

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A		
B	B		

要继续完成这个表，则 $AA = E$ 或 $AA = B$。若 $AA = E$，根据重排定理可知 $AB = B$，则在第三列中出现重复，所以 $AA = B$，$AB = E$，由此导致 $BA = E$，$BB = A$，于是，三阶群的乘法表必为

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

用同样方法可以制作四阶群、五阶群和六阶群等的乘法表。例如，六阶群中的一个群的乘法表如表 1—1 所示。

表 1—1 六阶群的乘法表

G_6	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

三、子 群

仔细观察表 1—1 所示的六阶群可以发现，在这个较大的群

中还包含一些较小的群：单位元素 E 本身是 1 个一阶群；有 3 个二阶群，即 E,A 和 E,B 及 E,C；1 个三阶群 E,D,F。这些在较大的群中找到的较小的群称为子群。

子群可定义如下：若一个群 H 的元素皆包含于另一个群 G 之中，则群 H 称为群 G 的子群。同时，群的阶与子群的阶还必须满足下述关系：h 阶的任意子群，它的阶 g 必为 h 的整数因子，即 $h/g=k$，k 必是某个整数。

例如，上面六阶群的阶是 6，它只能被 2,3,1 整除，所以子群的阶只能是 2,3,1。

子群概念的讨论对处理化学问题是有用的。例如，在分子结构理论中，分子中基团的取代通常导致对称性的降低。没有取代的分子属于高对称性的群，而取代的分子则属于它的子群。分子在取代前后的分子轨道对称性，通常可由群及其子群的不可约表示之间的关系导出。

四、类

类和子群一样，都是群中部分元素的集合。但子群是大群中的小群，满足作为群的 4 个条件；而类一般不包含恒等元素，所以类本身不是群。

类是群中相互共轭的元素的一个完整集合。

设 A 与 B 是群 G 的两个元素，如果 G 中有一个元素 X，使 $XAX^{-1}=B$，则称 B 与 A 共轭，把上式称为用 X 对 A 进行相似变换。

利用共轭关系可以将群中的元素分成一些类，每一类由所有相互共轭的元素所组成，而且两个不同类没有公共元素。

现以表 1—1 所示六阶群的乘法表为例，说明如何将群元素分为各共轭类。具体做法是：取群的某一元素 X，令 X 借助于

全部群元素进行相似变换，就可以得到与 X 同类的全部共轭元素。

首先从元素 E 开始：

$$E^{-1}EE = EEE = E$$
$$A^{-1}EA = A^{-1}AE = E$$
$$B^{-1}EB = B^{-1}BE = E$$
$$C^{-1}EC = C^{-1}CE = E$$
$$D^{-1}ED = FED = FD = E$$
$$F^{-1}EF = DEF = DF = E$$

于是得出 E 本身必组成一阶的类，因为它不与任何其它元素共轭，这在任何群中都是正确的。

对元素 A 进行相似变换，据乘法表可得

$$E^{-1}AE = E^{-1}A = EA = A$$
$$A^{-1}AA = A^{-1}E = AE = A$$
$$B^{-1}AB = B^{-1}D = BD = C$$
$$C^{-1}AC = C^{-1}F = CF = B$$
$$D^{-1}AD = D^{-1}B = FB = C$$
$$F^{-1}AF = F^{-1}C = DC = B$$

同理可证 B 和 C 经相似变换后都得 A，B 和 C。

由此可知，A，B 和 C 都是共轭的，它们组成一个三阶类$\{A, B, C\}$。

用同样的方法还可以证明，D 和 F 组成一个二阶类$\{D, F\}$。

按照分类的结果，可以知道六阶群 $G_6\{E, A, B, C, D, F\}$可以分成 3 个共轭类，即一阶类$\{E\}$、二阶类$\{D, F\}$和三阶类$\{A, B, C\}$。

附带指出，群 G 的任何一个共轭类中所含元素的个数必为 G 的阶的整数因子。从共轭类的表示形式还可以看出，共轭类与子群不同，除 $\{E\}$ 外所有共轭类都不含有恒等元素，而任何子群都必须含有恒等元素。

五、群 的 同 构

构成群的对象是千差万别的，但是从群论的角度去看，由非常不同的对象构成的群可能是完全等价的。

设有两个同阶的群：

$$G\{E, A_1, A_2, A_3, \cdots, A_n\}$$
$$G'\{E', A_1', A_2', A_3', \cdots, A_n'\}$$

若它们的元素之间存在一一对应关系，元素间的乘积也是一一对应的，即

$$A_i \leftrightarrow A'_i, \quad A_j \leftrightarrow A_j'$$

且

$$A_i A_j \leftrightarrow A_i' A_j'$$

则称群 G 和群 G' 是同构的。也可以这样理解，同阶的群，如果群元素间有一一对应关系，并有相同的乘法表，就称为同构群。

例如，C_{3v} 群 $\{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$ 与 D_3 群 $\{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2''\}$ 是同构的，若将这两个群的元素按对应次序重新标以抽象符号 E, A, B, C, D 和 F，则它们的乘法表相同，如表 1—2 所示。

所以，从抽象的观点看，同构群是恒等的，本质上没有什么差别。

表 1—2 C_{3v} 和 D_3 群共同的乘法表

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	D	F	C
B	B	E	A	F	C	D
C	C	F	D	E	B	A
D	D	C	F	A	E	B
F	F	D	C	B	A	E

第二节　分子对称性和点群

一、分子对称性

对称性普遍存在于宇宙之中，因而对称性的研究已成为一门科学。在化学中涉及的对称性有两大类：晶体对称性和分子对称性，本书仅就分子对称性加以介绍。

分子对称性是指分子中的原子在平衡构型时的对称性。当分子处于平衡构型时，若其所有相同类型的原子或原子团，在空间呈对称排布，则称此分子具有对称性。除单原子分子外，分子中的各个原子核组成了分子骨架，分子对称性就是指平衡核骨架的对称性。

分子对称性的研究是以运用群论为基础的，具体地说，是用点群理论来处理的。点群理论中最基本的概念就是对称操作，分子对称操作的完全集合恰好符合数学群的定义，这是使分子对称性的研究，变成数学问题的关键所在。

在讨论分子的电子光谱和振动光谱时，如果知道分子的空

间构型，利用群论方法，可以避开量子化学繁琐的数学计算，较简便地对分子的电子光谱和振动光谱进行解释，并可获得有关电子光谱和振动光谱的许多有用信息，它们与量子化学理论结果与实验结果相一致。

二、对称元素和对称操作

对称元素是指客观存在的几何实体，一条直线，一个平面或一个点，与它们相关联，可以完成一个或几个对称操作。

对称操作是施于分子核骨架的一个动作，一种变换，其结果是使分子变成自己的等同构型。

分子的对称性取决于对称元素及由此产生的对称操作。对称元素和对称操作是互相关联而又不同的两个概念，对称元素是几何元素，而对称操作是围绕对称元素的动作。对称操作只有与对称元素相联系才能被定义，而一个对称元素的存在，只有相应的对称操作存在方可表现出来。对称元素有 4 种，对称操作有 5 类，对称元素及伴随的对称操作见表 1—3。

表 1—3 对称元素及伴随的对称操作

对称元素	符号	对称操作	符号
		恒等操作（使分子保持原状）	E
旋转轴（对称轴或真轴）	C_n	旋转操作（绕轴的一次或多次转动）	C_n^m $m=1,2,\cdots,(n-1)$
对称面	σ	反映操作（平面中的反映）	σ
对称中心	i	反演操作（所有原子通过中心点的反演）	i
象转轴（非真轴）	S_n	象转操作（做 m 次沿轴旋转 $360°/n$ 后，在垂直于该轴之平面做反映）	S_n^m

下面对分子所具有的4种对称元素和5种对称操作进一步说明。

1. 恒等操作

一个分子在操作之后，其取向与原来恒等不变(如同分子未经受任何操作一样)，则称此操作为恒等操作，以 E 表示。恒等操作是所有分子都具有的。

2. 旋转轴和旋转

如果分子绕某轴旋转 θ 角后，分子的取向复原，则称此分子具有 $n=360^\circ/\theta$ 次旋转轴，以 C_n 表示之，即在旋转 360° 的过程中，分子重复 n 次。对称元素是旋转轴 C_n(又称对称轴或真轴)，对称操作是旋转(又称为转动)。n 称为旋转轴的阶次，分子中阶次最高的轴称作分子的主轴，其方向通常选作为 z 轴。

例如，一条垂直于等边三角形平面并与其几何中心相交的线，就是这三角形的旋转轴。这个轴是 C_3 轴，因为将三角形绕这个轴旋转 120° 时，三角形进入等价构形，$n=360^\circ/120^\circ=3$，旋转 $2\times360^\circ/3$ 也产生一个等价构型，用符号 C_3^2 表示，旋转 $3\times360^\circ/3$ 导致一个恒等构型，用符号 C_3^3 表示，可以写成 $C_3^3=E$。

一般说来，旋转 $360^\circ/n$ 的操作以 C_n 表示，连续完成 m 次旋转 $360^\circ/n$ 用符号 C_n^m 表示，其效果等价于完成一次旋转，旋转角度为 $m\times360^\circ/n$。在任何情况下，$C_n^n=E$，$C_n^{n+1}=C_n$，$C_n^{n+2}=C_n^2$ 等等，由此可知一个 n 阶旋转轴可生成 n 个操作，即 C_n，C_n^2，C_n^3，…，C_n^{n-1}，$C_n^n(E)$。

3. 对称面和反映

如果分子被一平面等分为两半，任一半中的每个原子，通过此平面的反映后，能在另一半与其相同的原子相重合，则称此分子具有一对称面，据此进行的操作叫做对称面的反映，以 σ 表

示。任一平面分子，至少有一个对称面，就是分子平面。

分子中包含主轴的对称面用 σ_v 表示，下标 v 表示垂直面的意思。分子中垂直于主轴的对称面用 σ_h 表示，下标 h 意即水平面。还有一种特殊型的 σ_v，它包含主轴，同时平分垂直于主轴的两个二次轴 C_2 之间的夹角，这种对称面用 σ_d 表示。

例如，氯仿分子具有 3 个 σ_v 对称面，环丙烷分子具有一个 σ_h 对称面，苯分子具有 3 个 σ_d 对称面。

通过对称面连续进行两次反映，分子中所有的原子均回到起始位置，得到起始构型的恒等构型，即 $\sigma^2 = E$。由此推得，当 n 为整数时，$\sigma^{2n} = \sigma^2 = E$，$\sigma^{2n+1} = \sigma$。

4. 对称中心和反演

从分子任一原子至分子中心连一直线，如果在其延线的相等距离处有一相同原子，并且对分子的所有原子都成立，则称此分子具有对称中心。据此进行的操作叫反演。对称中心和反演操作都用 i 表示。由于每一个原子通过对称中心反演可以得到一个相同的原子，所以分子中的原子必须成对出现(位于中心 i 上的原子除外)，它们与对称中心的距离相等，方向相反。

例如八面体型 SF_6 分子，其 S 原子为对称中心，通过 S 的反演，给出了等价构型。

通过对称中心连续进行两次反演，其效果等于不动，即 $i^2 = E$。由此推得，

当 n 为偶数时，$i^n = E$；

当 n 为奇数时，$i^n = i$。

5. 象转轴和象转

象转轴又称为非真轴，象转又称为非真转动。分子绕某轴旋转 $360^\circ/n$ 后，再通过垂直于此轴的平面反映，如果取向与原来相重合，则称该分子具有象转轴，以 S_n 表示。象转是旋转和

反映的复合对称操作。

例如 CH_4 分子(见图 1—2)先转动 360°/4 得到不等价构型，说明 CH_4 没有 C_4 轴；若继之再通过垂直于此轴(并包含 C 原子)的平面反映，便得到与反映和旋转之前等价的构型，说明 CH_4 有 S_4 轴。CH_4 的 3 个四次象转轴，每一个都分别垂直于(四面体分子被内接在其中的)立方体的一对平面。

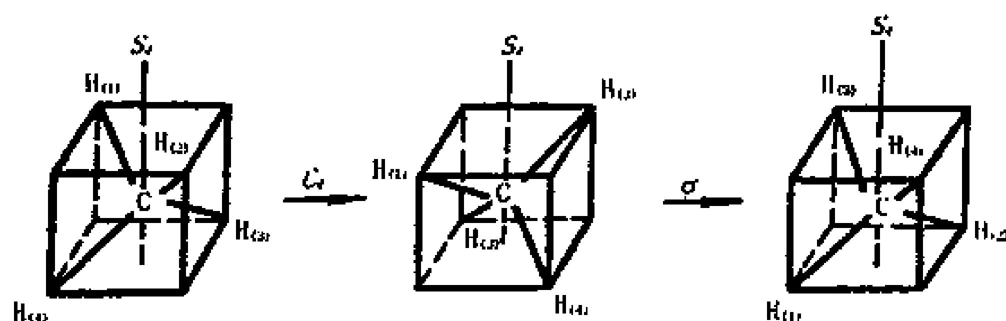


图 1—2 甲烷 S_4 轴和 S_4 操作

象转轴 S_n 生成的操作，随 n 是偶数还是奇数而有所不同，偶次象转轴生成 n 个操作：$S_n, S_n^2, \cdots, S_n^{n-1}, S_n^n(E)$；奇次象转轴生成 $2n$ 个操作：$S_n, S_n^2, \cdots, S_n^n(\sigma), S_n^{n+1}, \cdots, S_n^{2n}(E)$。

三、点　群

1. 对称操作群和点群

1) 对称操作群

进行对称变换的所有对称操作的集合，叫作对称操作群。群中对称操作的个数称为阶。

下面以平面型 AB_3 分子为例说明对称操作群满足数学群的 4 个条件。可用于 AB_3 分子的全部对称操作是 E, C_3, C_3^2,

$C_2, C_2', C_2'', \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_h, S_3$ 和 S_3^5,它们构成了一个对称操作群。若如图 1—3 所示把 B 原子编号,可得:

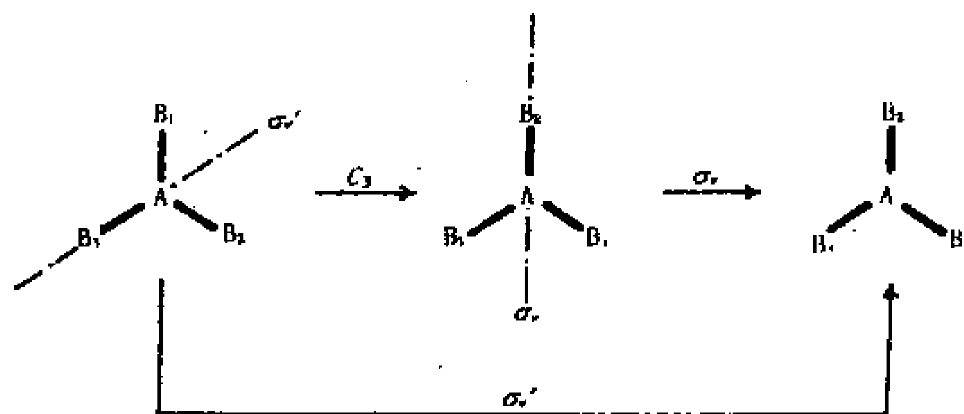


图 1—3 B 原子编号

(1) 满足封闭性,如 $\sigma_v C_3 = \sigma_v'$;

(2) 满足结合律,如 $(C_3\sigma_v)C_2 = C_3(\sigma_v C_2)$;

(3) 存在单位元素 E;

(4) 每个群元素都存在一个逆元素。例如,对于平面中的反映,逆操作是 σ 本身,因为 $\sigma\times\sigma=\sigma^2=E$。对于真转动 C_n^m,逆操作是 C_n^{n-m},因为 $C_n^m\times C_n^{n-m}=C_n^n=E$。对于非真转动 S_n^m,逆操作与 m 和 n 是奇数或偶数有关。当 n 是偶数而 m 不论是偶数或奇数时,S_n^m 的逆操作是 S_n^{n-m};当 n 是奇数而 m 是偶数时,$S_n^m=C_n^m$,其逆操作是 C_n^{n-m};当 n 和 m 都是奇数时,$S_n^m=C_n^m\sigma$,逆操作应该是乘积 $C_n^{n-m}\sigma$,它等于 $C_n^{2n-m}\sigma$,并且依次可以写成单一操作 S_n^{2n-m}。

由此可见,对称操作的完全集合组成群,对称操作群是在研究分子对称性中和化学中常见的和应用最广的群。

2) 点群

有限图形的对称操作群称为点群。由于分子中所有的对称元素至少通过一个公共点，此点对于所有的对称操作都保持不变，所以分子的对称操作群通常称为点群。

任何一个分子的全部对称操作必定构成点群。虽然分子有千千万万，但是它们所属的点群却是有限的几种类型。对于给定的分子，只要知道其空间构型就能找出其对称元素，进而确定其所属点群，这是用群论解决化学问题的必要步骤。

虽然点群的群元素是对称操作，但确定分子属于何种点群时，却是依据分子的对称元素。为了描述不同的分子点群，须对点群进行标记，标记分子点群用的是分子的对称元素或它们的某种组合符号。例如，NH_3 的分子点群符号为 C_{3v}，其中 C_3 代表分子的三次旋转轴，v 代表包含此轴的对称面。类似地，平面型乙烯的分子点群为 D_{2h}。这种广泛应用的符号称为熊夫里（Schoenflies）符号，本书标记点群全部采用熊夫里符号。

每一种符号代表一个点群，为了深入研究分子的对称性，应当熟练掌握每一种点群符号所代表的意义。表 1—4 列出了一些常见的点群，它们所包含的对称元素、阶数、类数及例子。

表 1—4　点群和对称元素

点群	对称元素	阶数	类数	实例
C_1	无任何对称元素	1	1	糖，氨基酸
C_s	分子只有一个对称元素—对称面	2	2	HOCl，邻-C_6H_4BrCl
C_i	分子只有一个对称元素—对称中心	2	2	交错型的 $C_2H_2F_2Cl_2$

续表

点群	对称元素	阶数	类数	实例
C_n	具有一个 n 次旋转轴	n	n	C_2：非平面平衡构型 H_2O_2 C_3：既非交错又非重叠型 $C_2H_3Cl_3$
C_{nv}	具有一个 C_n 轴和 n 个 σ_v 对称面；$n=\infty$ 为 C_{nv} 的特殊情况，属于点群 $C_{\infty v}$(没有对称中心的线性分子)	$2n$	$(n+3)/2$(n 为奇数) $n/2+3$(n 为偶数)	C_{2v}：H_2O，HCHO C_{3v}：NH_3，$CHCl_3$ $C_{\infty v}$：CO，HCN
C_{nh}	具有一个 C_n 轴和一个 σ_h 对称面	$2n$	$2n$	C_{2h}：反式平面型 $C_2H_2F_2$ C_{3h}：H_3BO_3
S_n(n 为偶数)	分子中仅有一个 n 次象转轴	n	n	S_4：1,3,5,7－四甲基环辛四烯 S_6：椅式环己烷
D_n	具有一个 C_n 轴和 n 个垂直于 C_n 的 C_2 轴	$2n$	$(n+3)/2$(n 为奇数) $n/2+3$(n 为偶数)	D_n 与 C_{nv} 同构

续表

点群	对称元素	阶数	类数	实例
D_{nh}	具有一个 C_n 轴，n 个垂直于 C_n 的 C_2 轴和一个 σ_h 对称面；$n=\infty$ 为 D_{nh} 的特殊情况，属于点群 $D_{\infty h}$（具有对称中心的线性分子）	$4n$	$n+3$（n 为奇数） $n+6$（n 为偶数）	D_{2h}：平面型乙烯 D_{3h}：平面三角形的 BF_3 D_{6h}：苯 $D_{\infty h}$：H_2，CO_2
D_{nd}	具有一个 C_n 轴，n 个垂直于 C_n 的 C_2 轴，以及 n 个 σ_d 对称面	$4n$	$n+3$	D_{2d}：丙二烯 D_{4d}：S_8 D_{5d}：交错型的二茂铁
T	具有4个 C_3 轴和3个互相垂直的 C_2 轴	12	4	
T_d	具有4个 C_3 轴和3个互相垂直的 C_2 轴，通过每个 C_2 轴都有2个互相垂直的对称面（正四面体群）	24	5	CH_4 $[TiCl_4]^-$
T_h	在 T 群上增加垂直于 C_2 轴的对称面 σ_h	24	8	
O	具有3个互相垂直的 C_4 轴和4个 C_3 轴	24	5	
O_h	具有3个互相垂直的 C_4 轴和4个 C_3 轴，1个对称中心和9个对称面（正八面体或立方体群）	48	10	SF_6 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

续表

点群	对称元素	阶数	类数	实例
I_h	具有 6 个 C_5 轴，10 个 C_3 轴，15 个 C_2 轴，15 个对称面(正十二面体或正二十面体群)	120	10	$[B_{12}H_{12}]^{2-}$

2. *确定分子点群的系统方法*

在运用群论研究分子的电子光谱和振动光谱时，首先要确定分子所属点群。要正确地确定分子所属点群，则必须知道分子的空间构型，这是确定点群的前提，还必须能准确地找出分子中存在的全部对称元素，这是确定点群的关键。

对于任意分子要找出其全部对称元素，然后再根据表 1—4 所述各种点群的定义确定其所属点群，显然既费力又易搞错。下面介绍一种广为流行的系统方法，有助于快速无误地确定任意分子所属的点群，具体步骤如下：

第一步，确定分子是否属于特殊群。首先看分子是线型的还是非线型的。线型分子按其有无对称中心分别属于 $D_{\infty h}$ 和 $C_{\infty v}$ 点群。若是非线型分子，须判别是正四面体、正八面体还是立方体，若分子是这三种正多面体，则属于 T_d 或 O_h 点群。

第二步，若分子不属于特殊群，再查找分子是否有旋转轴 C_n，若没有，再看是否有对称面。有对称面，则属于 C_s 点群；无对称面，但有对称中心，则属于 C_i 点群；若分子完全不存在对称元素，则为 C_1 点群。

第三步，若分子存在 C_n 轴，再看看有无垂直于 C_n 轴的 C_2 轴，若存在再查看是否存在 σ_h。若存在，则为 D_{nh} 点群；若不存在，再查找 σ_d，若存在，则为 D_{nd} 点群，否则为 D_n 点群。

第四步，对于有 C_n 轴但无 C_2 轴的分子，需查找 σ_h。若有，

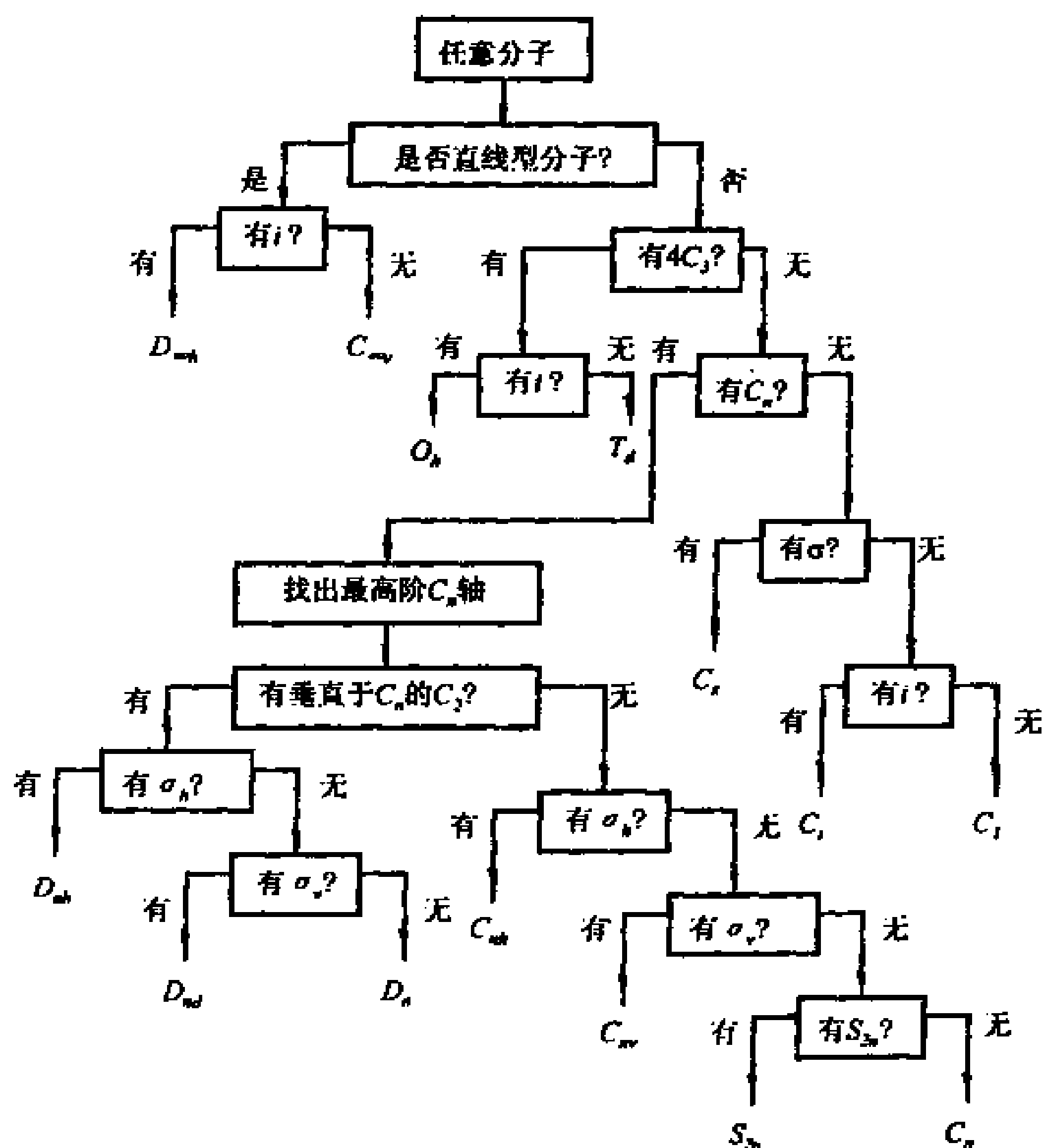


图1—4 确定分子点群的系统方法

则为 C_{nh} 点群；若无，查找 σ_v，有则为 C_{nv} 点群；若无，再看分子有无 S_{2n} 轴，有则为 S_{2n} 点群，无则为 C_n 点群。

以上步骤，可以用图 1—4 来表示。

下面举例说明如何用系统方法确定分子所属点群。

例 1－4　确定丙二烯分子所属点群。

由图 1—5 可见，丙二烯不是线型分子，也没有多重高次轴，故不属于特殊群。

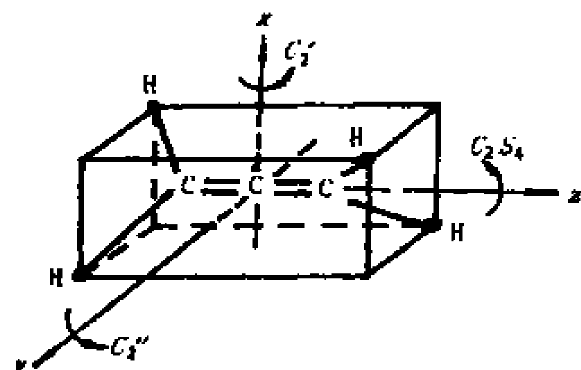


图 1—5　丙二烯的构型及对称元素

有一个位于沿 C＝C＝C 方向的 C_2 轴，还有两个垂直于该轴的 C_2 轴（图中 C_2' 和 C_2''），于是排除了属于 C 型群和 S_{2n} 群的可能性，而必须属于 D 型群。

选取与 C＝C＝C 共线的 C_2 轴为主轴，虽然此轴也是 S_4 轴，但因还有其它对称元素存在，故不属于 S_4 群。

没有垂直于主轴的 σ_h 对称面，故不属于 D_{2h} 群。

有两个包含主轴且平分 C_2' 和 C_2'' 之间夹角的 σ_d 对称面，故可确定丙二烯分子属于 D_{2d} 点群。

例 1－5　确定苯和氯苯分子所属点群。

苯和氯苯显然不属于特殊群。

苯有多个对称轴。主轴是通过分子质心且垂直于分子平面的 C_6 轴，有 6 个处于分子平面内且垂直于主轴的 C_2 轴，分子平面为 σ_h 对称面，故苯属于 D_{6h} 点群。

苯的一个 H 被 Cl 取代即得氯苯，氯苯唯一的对称轴是处于分子平面内且与 C—Cl 键共线的 C_2 轴。氯苯有两个包含 C_2 轴的对称面 σ_v，一个为分子平面，另一个为垂直于分子平面的平面，故氯苯属于 C_{2v} 点群。

苯的对称性较高，属于大群 D_{6h}；氯苯的对称性较低，属于小群 C_{2v}。C_{2v} 是 D_{6h} 的子群。

第三节　群的表示

一、对称操作的矩阵表示

对于化学工作者来说，群论的最重要部分就是表示理论。群的表示理论是把分子的几何对称性与分子的其它物理和化学性质联系起来的桥梁，对群论在化学中的应用起到关键性的作用。

要把分子的几何对称性与分子的其它性质联系起来，一定要将对称操作用数学式子表示出来，对称操作可以用矩阵来表示，群表示就是描述对称操作的一组矩阵群。

现讨论各种对称操作对直角坐标系中空间某点 $P(x,y,z)$ 的作用以及对称操作的矩阵表示形式。

1. 恒等操作 E 的矩阵表示

恒等操作 E 作用于 P 时，其新坐标与旧坐标相同，即 $x_1' = x_1$，$y_1' = y_1$，$z_1' = z_1$，写成矩阵表达式为

$$\begin{bmatrix} x_1' \\ y_1' \\ z_1' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} \qquad (1\text{—}1)$$

此矩阵方程可用来定义对应于操作 E 的矩阵 $D(E)$，于是

$$\begin{bmatrix} x_1' \\ y_1' \\ z_1' \end{bmatrix} = D(E) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} \qquad (1\text{—}2)$$

$$D(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (1\text{—}3)$$

即恒等操作可以用一个单位矩阵来表示。

2. 旋转操作 C_n 的矩阵表示

如图 1—6 所示，使 P 绕 C_n 轴(即 z 轴)顺时针旋转 θ 角($\theta = 360°/n$)，新位置 P' 的坐标 x_1'，y_1' 和 z_1' 与起始位置 P 的坐标 x_1，y_1 和 z_1 之间存在如下关系：

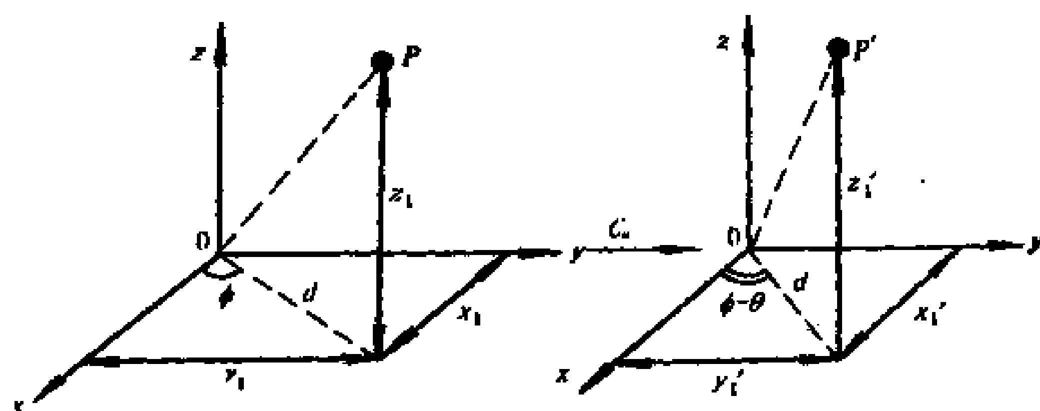


图 1—6　C_n 对 P 的作用

$$
\begin{aligned}
x_1' &= d\cos(\phi - \theta) \\
&= d\cos\phi\cos\theta + d\sin\phi\sin\theta \\
&= d(x_1/d)\cos\theta + d(y_1/d)\sin\theta \\
&= x_1\cos\theta + y_1\sin\theta
\end{aligned} \tag{1—4}
$$

$$
\begin{aligned}
y_1' &= d\sin(\phi - \theta) \\
&= d\sin\phi\cos\theta - d\cos\phi\sin\theta \\
&= d(y_1/d)\cos\theta - d(x_1/d)\sin\theta \\
&= -x_1\sin\theta + y_1\cos\theta
\end{aligned} \tag{1—5}
$$

$$
z_1' = z_1 \tag{1—6}
$$

将上述方程组写成矩阵形式为

$$
\begin{bmatrix} x_1' \\ y_1' \\ z_1' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} \tag{1—7}
$$

由此可得旋转操作 C_n 的矩阵表示 $D(C_n)$：

$$
D(C_n) = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{1—8}
$$

3. 反映操作 σ 的矩阵表示

图 1—7 表示 P 在平面 yz 中的反映。

反映操作的结果是：

$$
x_1' = -x_1,\ y_1' = y_1,\ z_1' = z_1
$$

写成矩阵形式为

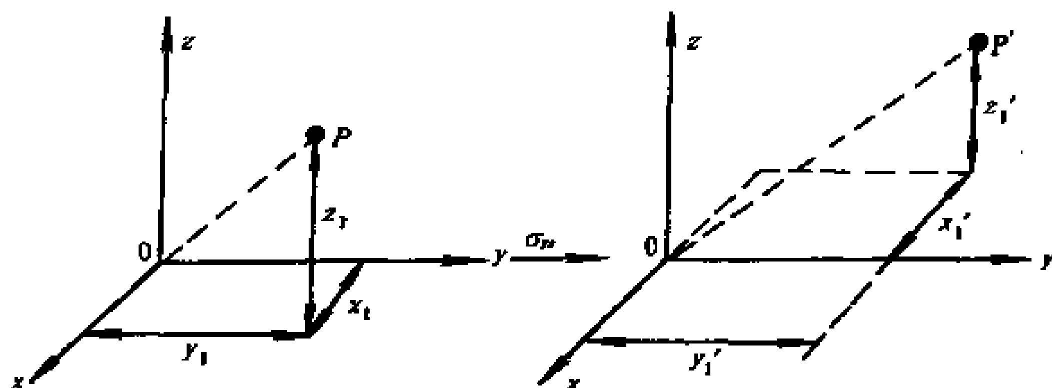


图 1—7　σ_{yz}对 P 的作用

$$\begin{bmatrix} x_1' \\ y_1' \\ z_1' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} \tag{1—9}$$

于是反映操作 σ_{yz}的矩阵表示 $D(\sigma_{yz})$为

$$D(\sigma_{yz}) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{1—10}$$

同理可得

$$D(\sigma_{xy}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{1—11}$$

$$D(\sigma_{xz}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{1—12}$$

4. 反演操作 i 的矩阵表示

点 $P(x_1, y_1, z_1)$经反演后，得到的新点 $P'(x_1', y_1', z_1')$满足：

$$x_1' = -x_1$$
$$y_1' = -y_1$$
$$z_1' = -z_1$$

写成矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} x_1' \\ y_1' \\ z_1' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} \qquad (1\text{—}13)$$

于是可得反演操作 i 的矩阵表示 $D(i)$为

$$D(i) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad (1\text{—}14)$$

5. 象转操作 S_n 的矩阵表示

象转是先旋转后反映的联合操作。首先使 P 绕 z 轴旋转 θ 角($\theta = 360^\circ/n$)，然后再在 σ_{xy} 平面进行反映，这两次变换可以按照矩阵乘法合并为一步，从而可得象转操作 S_n 的矩阵表示 $D(S_n)$：

$$D(S_n) = D(\sigma_{xy})D(C_n)$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad (1\text{—}15)$$

以上5个对称操作所对应的一组矩阵群，就是群的表示。也就是说，描述对称操作的矩阵也构成了群，而且点群与矩阵群一一对应。尽管两者的作用规则不同，点群的作用规则是连续进行对称操作，矩阵的作用规则是两个矩阵相乘，但是它们的作用结果是相同的，因此这两个群同构。与点群同构的矩阵群，则称为群的表示。

运用上面求得的各对称操作的矩阵表示形式，可以很容易地得到任意点群的一个表示。现以 C_{2v} 点群为例加以说明。

C_{2v} 点群有4个对称操作：E、C_2、σ_v、σ_v'，假设 C_2 轴与直角坐标系的 z 轴共线，σ_v 为 xz 平面，σ_v' 为 yz 平面，则 C_{2v} 点群的4个对称操作作用于一个普通点的矩阵表示为：

$$D(E)=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$D(C_2)=\begin{bmatrix}\cos\pi & \sin\pi & 0\\ -\sin\pi & \cos\pi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} \tag{1—16}$$

$$D(\sigma_v)=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$D(\sigma_v')=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

运用矩阵乘法可以造出式(1—16)中4个矩阵的乘法表(见表1—5)。

例如：

$$D(\sigma_v)D(\sigma_v{}')=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$=D(C_2)$$

表1—5 式(1—16)中4个矩阵的乘法表

	$D(E)$	$D(C_2)$	$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v{}')$
$D(E)$	$D(E)$	$D(C_2)$	$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v{}')$
$D(C_2)$	$D(C_2)$	$D(E)$	$D(\sigma_v{}')$	$D(\sigma_v)$
$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v{}')$	$D(E)$	$D(C_2)$
$D(\sigma_v{}')$	$D(\sigma_v{}')$	$D(\sigma_v)$	$D(C_2)$	$D(E)$

由表1—5可见，式(1—16)中的4个矩阵在矩阵乘法下形成一个矩阵群，此矩阵群和C_{2v}点群同构，于是称这4个矩阵形成C_{2v}的一个表示。表示矩阵都是方阵，其行和列的数目称为该表示的维数。所以，此4个三阶方阵构成C_{2v}的一个三维表示。

对于一个具体的群，如C_{2v}群，能有多少个矩阵表示？回答

是一个非常大的数目，这个数目仅受人们在设计生成它们的方案时的智力限制。然而，人们感兴趣的是研究问题所需的为数不多的群表示。为此，需进一步讨论群的可约表示和不可约表示。

二、群的可约表示与不可约表示

群的可约表示与不可约表示是群表示理论中的重要概念。一般地说，凡是能用群表示的简化方法化简的矩阵表示，就称为群的可约表示；不能化简的矩阵表示，则称为群的不可约表示。用数学语言来描述；如果能用相似变换的方法把一个表示 Γ 的所有矩阵分解为低维表示，则此表示 Γ 称为可约表示；如果找不到这样的相似变换，则 Γ 称为不可约表示。

一个群的不可约表示的数目是有限的，不可约表示是最重要的表示，只有它才能反映群的本质。在应用群论处理化学问题时，只要得到了不可约表示，便可据此做出结论或进行更深入地研究。

在具体讨论可约表示与不可约表示之前，先说明一下什么叫对角方块矩阵。所谓对角方块矩阵，即它的非零矩阵元从左上角到右下角沿对角线是以方块形式出现的正方矩阵。例如，下面的矩阵就是对角方块矩阵：

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

假如有两个矩阵，其对角方块的形式相同，即具有相同数目

的同样大小的方块并具有相同的排列顺序，那么这两个矩阵的乘积可由原来矩阵相应的方块的乘积来得到。

若存在相似变换，使得某表示 Γ 的所有矩阵都变成相同的对角方块形式，则称 Γ 是可约表示；若找不到这样的相似变换，则称 Γ 是不可约表示。

设群 G 的某表示 Γ 由矩阵 $D(E),D(A),D(B),D(C),\cdots$ 组成，若对每个矩阵进行同样的相似变换，则得到一组新的矩阵，即

$$\begin{aligned}D'(E)&=S^{-1}D(E)S\\D'(A)&=S^{-1}D(A)S\\D'(B)&=S^{-1}D(B)S\\D'(C)&=S^{-1}D(C)S\\&\cdots\cdots\end{aligned}$$

假设利用 S 把 $D(E),D(A),D(B),D(C),\cdots$ 变换成 $D'(E),D'(A),D'(B),D'(C),\cdots$ 时，$D'(E),D'(A),D'(B),D'(C),\cdots$ 都成为具有相同形式的对角方块矩阵。

容易证明这组新矩阵 $D'(E),D'(A),D'(B),D'(C),\cdots$ 也是群 G 的一个表示。因为若设

$$D(A)D(B)=D(C)$$

则必有

$$\begin{aligned}D'(A)D'(B)&=[S^{-1}D(A)S][S^{-1}D(B)S]\\&=S^{-1}D(A)SS^{-1}D(B)S\\&=S^{-1}D(A)D(B)S\\&=S^{-1}D(C)S\\&=D'(C)\end{aligned}$$

因为 $D'(E),D'(A),D'(B),D'(C),\cdots$是具有相同形式的对角方块矩阵，所以 $D'(A)D'(B)=D'(C)$可以写成：

$$\begin{bmatrix} D'(A_1) & & \\ & D'(A_2) & \\ & & D'(A_3) \end{bmatrix}\begin{bmatrix} D'(B_1) & & \\ & D'(B_2) & \\ & & D'(B_3) \end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix} D'(C_1) & & \\ & D'(C_2) & \\ & & D'(C_3) \end{bmatrix}$$

由于上式每个矩阵中的对应方块均可单独相乘，即

$$D'(A_1)D'(B_1)=D'(C_1)$$
$$D'(A_2)D'(B_2)=D'(C_2)$$
$$D'(A_3)D'(B_3)=D'(C_3)$$
$$\cdots$$

所以各组矩阵也都是群 G 的一个低维表示，即

$D'(A_1),D'(B_1),D'(C_1),\cdots$组成 Γ_1 表示
$D'(A_2),D'(B_2),D'(C_2),\cdots$组成 Γ_2 表示
$D'(A_3),D'(B_3),D'(C_3),\cdots$组成 Γ_3 表示
$\cdots$

于是，称由 $D(E),D(A),D(B),D(C),\cdots$组成的表示 Γ 为可约表示。由它经相似变换所得的多个低维小矩阵的表示 Γ_1，$\Gamma_2,\Gamma_3,\cdots$，若不能进一步被相似变换约化，则称 $\Gamma_1,\Gamma_2,\Gamma_3,\cdots$为不可约表示；否则需进一步约化，直至得到最简单的表示。不可约表示是点群操作的最简单表示。

例如，用所述方法可得 C_{3v}点群的不可约表示，见表 1—6。

表 1—6 C_{3v}点群的不可约表示

	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
$\Gamma_1(A_1)$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2(A_2)$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3(E)$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$

表 1—6 中的 A_1,A_2 和 E 是不可约的,是最简化的,代表了 C_{3v}点群的本质,而 C_{3v}的其它表示都可以约化为 A_1,A_2 和 E 的直和。

对于任一高维表示,原则上总可以通过一系列相似变换,使它的所有矩阵都成为相同的对角方块形式,但通常这是很麻烦的事。幸而,在实际应用中,一般只需要知道一个可约表示中含有哪几个不可约表示,或者说,只需要知道不可约表示在可约表示中出现的次数即可,这时有简便的公式可循(见式 1—21)。

三、特征标与特征标表

在群表示理论中,特征标占有特殊的重要地位,它与实际应用密切相连。

矩阵的对角元素之和称为迹,群元素(即对称操作)的表示矩阵的迹称为特征标,通常用希腊字母 χ 表示。在点群的第 i 个不可约表示 Γ_i 中,对称操作 R 的特征标记为 $\chi_{\Gamma_i}(R)$,所有对称操作特征标的完全集合称为该表示的特征标。把群的不可约表示的特征标放在一起,作成一定形式的表,即为该群的特征标表。群的特征标表更简明更集中地反映了群的本质,是群的核

心所在。在应用群论解决化学和物理问题时,通常不一定要知道群表示矩阵的具体形式,但全都离不开特征标表。特征标表在群论应用中是经常要用的,是必备的工具。

在讨论群论在电子光谱和振动光谱应用之前,熟悉一下特征标表的有关符号、数值、表的结构及含意是十分必要的。为便于说明,现将特征标表分为 4 个区域,每一区域又分为上,下两格。现以 C_{3v}点群的特征标表为例加以说明(见表 1—7)。

表 1—7 C_{3v}点群特征标表

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2	上格
A_2	1	1	-1	R_z		下格
E	2	-1	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)	
Ⅰ	Ⅱ			Ⅲ	Ⅳ	

1. 区域Ⅰ

上格:注有点群的符号 C_{3v},表明该特征标表是专属本点群所有,也就是说,一个点群有一个特定的特征标表。

下格:A_1,A_2 和 E 等是该点群不可约表示的慕利肯(Mulliken)符号。其意义在于:以 A 或 B 标记一维表示(或称非简并表示),以 E 标记二维表示(或称二重简并表示),以 T 标记三维表示(或称三重简并表示,是点群中不可约表示的最高维数)。对绕主轴 C_n 转动,对称的[即 $\chi(C_n)=1$]一维表示用 A 标记,反对称的[即 $\chi(C_n)=-1$]用 B 标记。A 或 B 的下标 1 或 2 分别用来标记对于垂直于主轴的 C_2 轴是对称的或反对称的。若不

存在这种 C_2 轴，则分别标记对于 σ_v 是对称的或反对称的。下标 g 和 u 用于有 i 操作的群，g 标记对反演 i 是对称的，u 标记对反演 i 是反对称的。在有 σ_h 操作的群中，表示符号上加一撇(′)标记对 σ_h 是对称的，加两撇(″)标记对 σ_h 是反对称的。

2. 区域Ⅱ

上格：是按类列出的群元素，即按类列出的对称操作。

恒等操作 E 和反演操作 i 都自成一类，仍分别用符号 E 和 i 标记。

在 σ_h 中的反映自成一类，仍用符号 σ_h 标记。当有一组 n 个 σ_v 同属一类时，新符号记为 $n\sigma_v$；若同时还有一组 n 个 σ_v 另属一类，则记为 $n\sigma_v'$。对于一组 n 个 σ_d 同属一类时，记为 $n\sigma_d$。

对于旋转操作，在循环群中，C_n，C_n^2，$\cdots C_n^{n-1}$ 均自成一类，标记符号不变。在其它对称性较高的群中，C_n^m 和 C_n^{n-m} 同属一类，应以新符号简写。例如，C_3 和 C_3^2 同属一类，简写为 $2C_3$。

象转操作的新符号规定与旋转相同，例如 S_6 和 S_6^5 同属一类，记为 $2S_6$。

下格：列出了群的不可约表示的特征标，这是表的主体。一个不可约表示中各个对称操作的特征标是在不可约表示所在的行与对称操作所在列的交叉点上。在下格中可以看到，恒等操作的特征标 $\chi(E)$ 和不可约表示的维数是相同的。还可以看到，每一个点群都有一个特征标都是 1 的不可约表示，称这样的不可约表示为全对称不可约表示。同类元素具有相同的特征标。

3. 区域Ⅲ

上格：一般的表都是空白。

下格：x，y 和 z 表示坐标或这些坐标的一次函数，当讨论化学问题时，可以作为 p_x，p_y 和 p_z 轨道，它们具有相同的不可约表示；R_x、R_y 和 R_z 表示绕 x，y 和 z 轴的转动。这些符号都分别

属于点群中特定的不可约表示，它们表明分子沿 x,y,z 轴方向移动和绕 x,y,z 轴旋转所属的不可约表示。

例如，在 C_{3v} 的特征标表中不可约表示 A_1 所在行中有符号 z，它表明坐标 z 象 A_1 那样变换；不可约表示 E 所在行中有符号 (x,y)，表示坐标 x 和 y 合在一起，象 E 一样变换。在这一关系中，x 和 y 是不能分开的，因为由它们联合作为基形成的表示是不可约的。

4. 区域Ⅳ

上格：一般的表都是空白。

下格：列出了坐标的二次函数。x^2+y^2，z^2 都是独立的作为一维不可约表示的基，具有 A_1 对称性。(x^2-y^2, xy)，(xz, yz)都是二者联合起来(有括号)作为二维不可约表示的基，具有 E 对称性。

四、群表示的重要定理

下面仅介绍关于群表示及其特征标性质的几条重要定理，着重说明它们的含义，而不涉及这些定理的严格证明，因为这对一般分析工作者来说，没有太大的实际价值，本书的目的在于使读者应用群论解决电子光谱和振动光谱中的一些实际问题。

1. 群的不可约表示的数目等于群中类的数目

例如，C_{3v}点群有 6 个群元素，分属 3 类，因此它的不可约表示也是 3 个，即 2 个一维表示和 1 个二维表示，再没有其它不可约表示。又如，由特征标表可知，C_{2h}点群有 4 类，其不可约表示数为 4；T_d 点群有 5 类，其不可约表示有 5 个；O_h 点群有 10 类，其不可约表示有 10 个，……等等。

2. 群的不可约表示的维数平方和等于群的阶

以 h 标记群的阶(即群元素数)，l_i 标记第 i 个表示的维数，k 标记群的不可约表示数(即类数)，则本定理可表示为

$$\sum_{i=1}^{k} l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots = h \tag{1—17}$$

例如，C_{3v}点群有3个不可约表示，A_1 和 A_2 是一维的，E 是二维的，故维数平方和为

$$\sum_{i=1}^{3} l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2$$
$$= 1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$$

C_{3v}点群确是六阶群。

因为在群的表示中恒等元素 E 的特征标总是等于该表示的维数，所以本定理也可写成

$$\sum_{i=1}^{k} [\chi_{\Gamma_i}(E)]^2 = h \tag{1—18}$$

式中，$\chi_{\Gamma_i}(E)$是不可约表示 Γ_i 中恒等元素 E 的特征标。

3. 不可约表示特征标的平方和等于群的阶

$$\sum_{R} [\chi_{\Gamma_i}(R)]^2 = h \tag{1—19}$$

式中，$\chi_{\Gamma_i}(R)$为不可约表示 Γ_i 中操作 R 的特征标。

以 C_{3v}点群为例，对照其特征标表可看出，在同一不可约表示中

A_1： $1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 6$

A_2： $1^2 + 1^2 + 1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + (-1)^2 = 6$

E： $2^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + 0^2 + 0^2 + 0^2 = 6$

4. 同一类的对称操作对应的特征标相同

5. 任意两个不可约表示的特征标按类所求之积，再乘以此

类之阶，其加和为 0

$$\sum_R g\chi_{\Gamma_i}(R)\chi_{\Gamma_j}(R)=0 \qquad i\neq j \tag{1—20}$$

式中，g 为类的阶，$\chi_{\Gamma_j}(R)$为不可约表示 Γ_j 中操作 R 的特征标。

例如，对于 C_{3v}点群的不同的不可约表示，有

A_1 和 A_2：　$1\times1\times1+2\times1\times1+3\times1\times(-1)=0$

A_1 和 E：　$1\times1\times2+2\times1\times(-1)+3\times1\times0=0$

A_2 和 E：　$1\times1\times2+2\times1\times(-1)+3\times(-1)\times0=0$

6. 约化公式

可约表示与不可约表示两者即有区别又有联系，式(1—21)的约化公式可以把可约表示与不可约表示联系起来，据此公式可以求出第 i 个不可约表示在可约表示中出现的次数。

$$a_i=\frac{1}{h}\sum g\chi_{\Gamma_i}(R)\chi_{\Gamma}(R) \tag{1—21}$$

式中，a_i 为可约表示中含有不可约表示 Γ_i 的个数，h 为群的阶，g 为类的阶，$\chi_{\Gamma_i}(R)$为不可约表示 Γ_i 中操作 R 的特征标，$\chi_{\Gamma}(R)$为可约表示中操作 R 的特征标。

利用这一约化公式，可以将可约表示分解为不可约表示的直和。下面举例说明它的应用。

NH_3 分子属于 C_{3v}点群，选择它的 3 个 N—H 键为基，利用观察法求得可约表示 Γ_3。

观察法是求得特征标的简便易行的方法。此法给出特征标等于不被对称操作移位的向量数。具体地说，一个向量(或一函数，或一原子轨道等)在对称操作作用下，其方向不变定为 +1，两个向量方向不变定为 +2，…；方向改变定为 −1，−2，…；位置改变定为 0。

将利用观察法求得的 Γ_3 特征标与 C_{3v}不可约表示的特征

标一起列入表1—8中。

表1—8 C_{3v}不可约表示与Γ_3的特征标

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
Γ_3	3	0	1

应用式(1—21)，C_{3v}的各不可约表示出现在可约表示Γ_3中的次数为：

$$a_{A_1}=\frac{1}{6}[(1\times 1\times 3)+(2\times 1\times 0)+(3\times 1\times 1)]=1$$

$$a_{A_2}=\frac{1}{6}\{(1\times 1\times 3)+(2\times 1\times 0)+[3\times 1\times(-1)]\}=0$$

$$a_E=\frac{1}{6}\{(1\times 2\times 3)+[2\times 0\times(-1)]+(3\times 1\times 0)\}=1$$

由此可知，在可约表示Γ_3中含有一个A_1和一个E不可约表示，不含A_2不可约表示。于是可得

$$\Gamma_3=A_1+E$$

也就是说，可约表示Γ_3分解为不可约表示A_1和E的直和。

7.直积定理

若两个函数ψ_a和ψ_b的不可约表示分别为Γ_a和Γ_b，则两个函数乘积$\psi_a\psi_b$的表示Γ_{ab}一般为可约表示，其特征标$\chi(c)$等于Γ_a和Γ_b的特征标按对称操作的乘积。两个表示的特征标按对

称操作所求的乘积构成的表示称为直积表示，运算过程称为求直积。

可用下式表明求直积的运算：

$$\chi(c)=\chi(a)\chi(b)$$

或

$$\chi_c(R)=\chi_a(R)\chi_b(R) \tag{1—22}$$

根据 C_{3v}点群的特征标表，按照式(1—22)运算可得直积表示的特征标，如表 1—9 所示。

表 1—9　直积表示的特征标

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$A_1 \otimes A_2$	$1\times1=1$	$1\times1=1$	$1\times(-1)=-1$
$A_2 \otimes A_2$	$1\times1=1$	$1\times1=1$	$(-1)\times(-1)=1$
$A_1 \otimes A_2 \otimes E$	$1\times1\times2=2$	$1\times1\times(-1)=-1$	$1\times(-1)\times0=0$
$E \otimes E$	$2\times2=4$	$(-1)\times(-1)=1$	$0\times0=0$

由上例可以看出，直积表示可由两个或两个以上的表示来求得，直积表示的特征标等于各表示的特征标的乘积。

由表 1—9 可知：

$$A_1 \otimes A_2 = A_2$$

$$A_2 \otimes A_2 = A_1$$

$$A_1 \otimes A_2 \otimes E = E$$

在讨论分子对称性时，直积表示有重要的用途。例如，可以将直积表示用于振动光谱选律，从而给出红外光谱和拉曼光谱活性振动的数目和对称性。

第二章 电子光谱

分子中的电子，总是处在某一种运动状态中，每一种状态都具有一定的能量，属于一定的能级。这些电子由于各种原因(例如受到光、热、电等的激发)，会从一个能级转移到另一个能级，这种能级的转移称为跃迁。分子中的电子都处在一定能量的分子轨道中，其中各个能级之间的跃迁，会吸收或放出辐射，从而表现出分子的电子光谱。

分子中的电子发生跃迁时，所吸收的光谱一般位于可见光区(400～780nm)或紫外光区(200～400nm)，因此电子光谱又称为紫外—可见光谱。

与振动、转动能级相比，电子能级要大得多，所以在电子能级跃迁的同时，不可避免地伴随有振动能级与转动能级的跃迁。

电子光谱自上世纪问世以来，已有100多年的历史。到本世纪中叶，由于方法本身的不断发展，加上各种各样分光光度计的出现和普及，电子光谱已深入到工农业生产的各个部门和科学研究的各个领域，成为人们手中掌握的一种从事生产和科学研究的有力工具，在社会主义现代化建设中发挥着越来越大的作用。

第一节 理论基础

一、0→0跃迁和电振子跃迁

0→0跃迁和电振子跃迁是电子光谱的基础，电子光谱包含着电子跃迁，振动跃迁和转动跃迁的信息。势阱是振动势能函

数的图示，包含全部简正模式的各个振动能级的一个势阱，也可以称为电子势阱，因为实际上它也完整地表示了一个电子能级。振动是在一个电子势阱中的跃迁，而电子跃迁是在不同电子势阱间的跃迁。图2—1所示的两个电子势阱中，下面的代表电子基态，上面的代表电子激发态。大多数分子的激发态电子势阱要比基态电子势阱宽浅些，平衡键长和平均键长都要略长些，振动能级的间隔要略小些，这是因为电子激发态分子内结合力有所降低的缘故。有了电子势阱，电子跃迁就可以清楚地表示出来。从电子基态振动基态($v=0$)到电子激发态振动基态($v'=0$)的跃迁，称为0→0跃迁。0→0跃迁是纯电子跃迁，它不涉及振动能量子的跃迁。图2—1中的另两个跃迁都是所谓的电振子跃迁，即电子－振动的偶合跃迁，它们都包含一个电子能量子和一个振动能量子，但仍然是由一个光子激发的，即仍然是单光

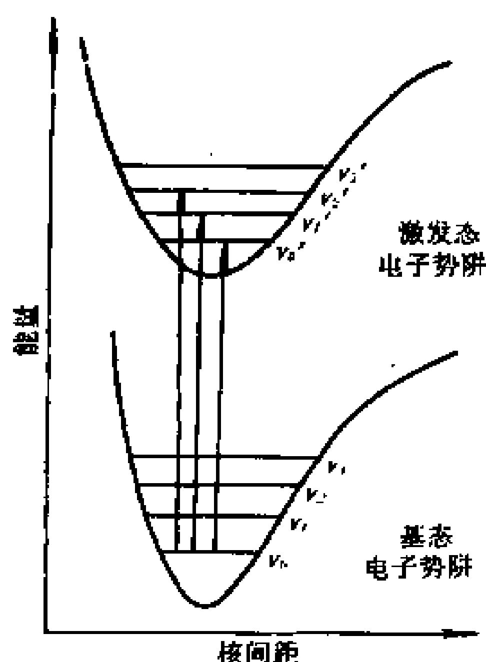


图2—1　电子跃迁示例

子过程。电振子跃迁所需能量大于0→0跃迁，简单分子气态试样的电振子跃迁是可以分辨的。图2—2是CO电子光谱上

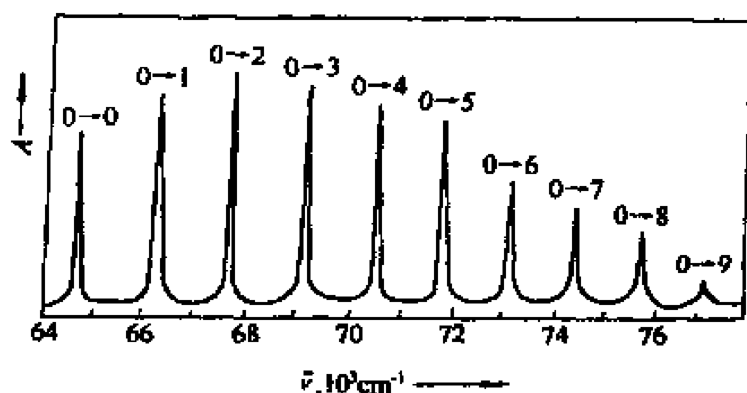


图2—2 CO的$^1\Sigma^+ \to {}^1\Pi$电子吸收光谱

$^1\Sigma^+ \to {}^1\Pi$电子跃迁的谱带系结构，这些电振子跃迁都是从$^1\Sigma^+$电子态的$v=0$振动态出发的，因在常温下只有这个状态有最大布居数。这些跃迁中的0→0跃迁能量最低，各个电振子跃迁的能量依次递增电子激发态中的一个振动能级差。

凝聚态试样的电振子跃迁因分子间复杂的相互作用而变得不能分辨或不能完全分辨，分子间相互作用减弱，电振子跃迁的分辨率可得到提高。

二、Franck－Condon原理

首先由Franck提出，尔后由Condon用量子力学加以说明的重要原理，解释了电子跃迁的实质，通常称为Franck－Condon原理。

Franck－Condon原理认为：电子跃迁与原子核的运动相比要快得多，电子跃迁的过程是一个极为迅速的过程，在完成一次电子跃迁的极短时间内可认为原子核的位置和动量不变，即核间距和振动速度不变。更形象些说，电子跃迁是沿着电子势阱

间的垂直线进行的，因为势阱的横坐标代表核间距，在垂直线上核间距不变，也就是说电子跃迁是一种垂直跃迁。

为了更好地理解 Franck - Condon 原理，现以振动波函数的平方（ψ_i^2）对核间距（r）作图，见图 2—3。

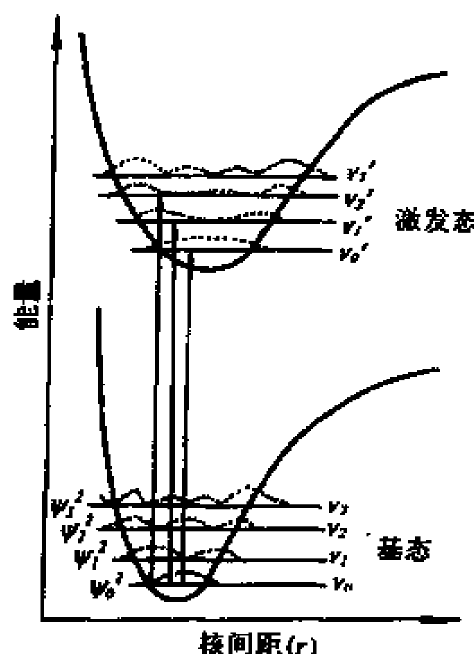


图 2—3 电振子跃迁示例

图中每一振动量子数（v_i）所相应的振动波函数平方（ψ_i^2）是用虚线表示的曲线；能量纵坐标仅用于势阱本身，实际为 ψ_i^2。ψ_i^2 代表一种几率分布，所谓几率分布是分子在振动中取不同核间距的几率。

由图 2—3 可见，几率最大的核间距和几率为零的核间距（节面）的位置和数目都取决于振动量子数（v），节面数等于 v 值，几率极大值的数目等于 $v+1$。

电振子跃迁的始态，在吸收光谱中，一般是下势阱中的振动

基态，终态可以是上势阱中任意一个振动态。但是，因为电子跃迁都是垂直跃迁，显然只有在同一核间距下始态和终态都有较大几率的跃迁才可能有较大强度。

图 2—3 中画出的 3 个电子跃迁，相应于由电子基态的振动基态 v_0 到电子激发态的 v_0'，v_1' 和 v_2' 振动态的跃迁。图 2—4 就是相应于图 2—3 的 3 个跃迁在溶液中测得的吸收光谱。

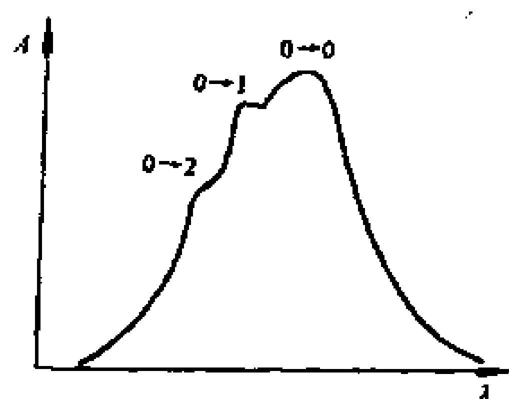


图 2—4　由图 2—3 中 3 个跃迁产生的光谱

因为电子在基态或激发态的 $v=0$ 状态中，其平衡位置出现的几率最大，所以几率很大的 0→0 跃迁具有较大的强度，而由 0→1，0→2 跃迁具有的强度也就相应弱一些。

Franck – Condon 原理的作用：说明电子跃迁是垂直跃迁，并说明电振子跃迁的相对强度变化，这种强度变化仅决定谱带系的精细结构。

三、分子轨道和分子谱项

1.分子轨道

分子是由化学键结合起来的多原子体系，化学键是填充在有关分子轨道中的电子形成的，而分子轨道又是由分子中各原

子的原子轨道经线性组合形成的。并非分子中任意原子轨道都能有效地组合形成分子轨道，只有在分子点群中对称性一致，即属于同一不可约表示的原子轨道才能相互重叠形成分子轨道。分子轨道的对称性与形成它的原子轨道的对称性是一致的，也就是说，原子轨道在点群中属于什么不可约表示，由它们形成的分子轨道也属于什么不可约表示。量子化学规定，分子轨道一律用点群不可约表示的小写符号来标记，相应于分子轨道不可约表示的维数和分子轨道的简并度相同。

分子轨道的推求步骤如下：

第一步，确定分子所属点群。

第二步，确定分子的各原子轨道在点群的对称类型。以原子轨道为基，求可约表示。利用约化公式，将可约表示约化为不可约表示。

第三步，确定分子轨道的对称性和符号。

下面仅举两例，说明分子轨道的推求方法

例 2－1　确定 H_2O 的分子轨道。

(1) 确定 H_2O 分子所属点群。选好坐标系，C_2 轴与 z 轴一致，分子处于 yz 平面。由图 2—5 可见，H_2O 有一个 C_2 轴(z)和两个包含此轴的对称面(σ_{yz} 和 σ_{xz})，所以 H_2O 属于 C_{2v} 点群。

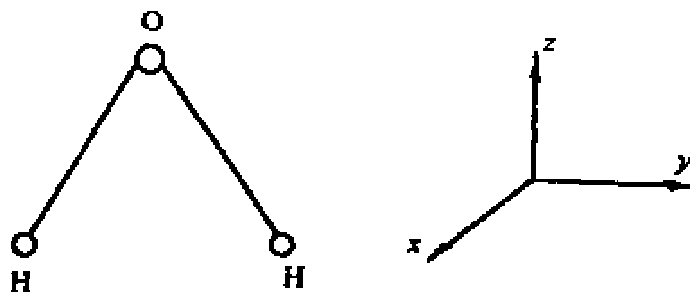


图 2—5　H_2O 分子坐标系

(2) 确定 H_2O 的各原子轨道在 C_{2v} 点群的对称类型。在以原子轨道为基，求可约表示时需知，如果经过对称操作原子轨道移至另一位置，则特征标为 0；如果轨道回到其本身，特征标为 +1；如果轨道上下颠倒，特征标为 -1。

表 2—1 为 H_2O 的原子轨道对称性分析。

表 2—1 H_2O 的原子轨道对称性分析

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2,y^2,z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x,R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y,R_x	yz
2H(1s)	2	0	0	2	A_1+B_2	
O (1s)	1	1	1	1	A_1	
O (2s)	1	1	1	1	A_1	
O $(2p_x)$	1	-1	1	-1	B_1	
O $(2p_y)$	1	-1	-1	1	B_2	
O $(2p_z)$	1	1	1	1	A_1	

利用约化公式 $a_i=\frac{1}{h}\sum_R g\chi_{\Gamma_i}(R)\chi_\Gamma(R)$，将可约表示约化为不可约表示：

$$a_{A_1}=\frac{1}{4}(1\times1\times2+1\times1\times0+1\times1\times0+1\times1\times2)=1$$

$$a_{A_2}=\frac{1}{4}[1\times1\times2+1\times1\times0+1\times(-1)\times0+1\times(-1)\times2]=0$$

$$a_{B_1}=\frac{1}{4}[1\times1\times2+1\times(-1)\times0+1\times1\times0+1\times(-1)\times2]=0$$

$$a_{B_2}=\frac{1}{4}[1\times1\times2+1\times(-1)\times0+1\times(-1)\times0+1\times1\times2)=1$$

由上述分析可知，H_2O 原子轨道的对称性为 $4A_1+B_1+2B_2$。

(3) 确定 H_2O 的分子轨道。

由于分子轨道的对称性与形成它的原子轨道的对称性是一致的，所以 H_2O 的分子轨道为 $4a_1+b_1+2b_2$。

例 2－2　确定 CH_4 的分子轨道。

(1) 确定 CH_4 分子所属点群。CH_4 为正四面体型分子，属于 T_d 点群。

(2) 确定 CH_4 分子的各原子轨道的对称类型。表 2—2 为 CH_4 的原子轨道对称性分析。

利用约化公式，将可约表示约化为不可约表示：

$$\begin{aligned}a_{A_1}&=\frac{1}{24}(1\times1\times4+8\times1\times1+3\times1\times0+\\&\quad 6\times1\times0+6\times1\times2)\\&=\frac{1}{24}(4+8+12)=1\end{aligned}$$

同理，

$$a_{T_2}=1$$

由上述分析可知，CH_4 的原子轨道的对称性为

$$2A_1+2T_2$$

表 2—2 CH_4 的原子轨道对称性分析

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)
4H(1s)	4	1	0	0	2	A_1+T_2	
C (2s)	1	1	1	1	1	A_1	
C $(2p_x)$, $(2p_y)$, $(2p_z)$	3	0	-1	-1	1	T_2	

(3) 确定 CH_4 的分子轨道。

CH_4 有 8 个原子轨道,必须组成 8 个分子轨道,其分子轨道为 $2a_1+2t_2$(t_2 为三重简并轨道)。

2.分子轨道能级图

需要指出的是,分子轨道的能级图不是单用群论方法可以画出的,能级次序只能通过实验测定或量子化学计算来确定,不能由群论推断。但是在许多情况下,也可以不经过计算来推定能级。对于 H_2O 分子来说,分子轨道是由 O 原子和 H 原子有关的原子轨道形成。按照能量相近的成键原则,对称性匹配的原子轨道是否能有效地形成分子轨道,还需考虑轨道能量关系。O 原子和 H 原子有关原子轨道的能量列入表 2—3 中。一般,两个不同原子的原子轨道能量差值小于 16.0×10^{-19} J 时,需考虑它们之间的成键效应,能量差越小,成键效应越强;能量差超过这个数植,成键效应很小,甚至可忽略不计。根据这一原则,可

画出分子的轨道能级图。

表 2—3　氢和氧原子轨道能量

原子轨道 / 轨道能，J / 原子	$1s$	$2s$	$2p$
氧原子 氢原子	-869.2×10^{-19} -21.8×10^{-19}	-51.8×10^{-19}	-25.5×10^{-19}
轨道能量差 J	$E_{1s(H)}-E_{1s(O)}$ 847.4×10^{-19}	$E_{1s(H)}-E_{2s(O)}$ 30.0×10^{-19}	$E_{1s(H)}-E_{2p(O)}$ 3.7×10^{-19}

对于 H_2O 分子，把 O 原子的各原子轨道依能量顺序置于左侧，H 原子的原子轨道置于右侧，并分别标明它们的对称类型，中间一列放置分子轨道；然后将左右两侧的原子轨道与对称性相同的分子轨道用虚线就近关联起来，便得到分子轨道能级图（图 2—6）。

量子化学规定，对称性相同的分子轨道，要按能量由低至高标上顺序号。例如，与 $1s$ 和 $2s$ 相应的分子轨道分别为 $1a_1$ 和 $2a_1$。

在 H_2O 分子轨道能级图中，O 原子的 $1s$ 和 $2s$ 形成的分子轨道为非键的，这不是来自对称性原因，而是由于它们与 H 原子的 $1s$ 轨道能量相差较悬殊。O 的 $2p_x$ 也以非键形式出现，则是因为 H 原子没有可与它组合的对称性相同的原子轨道。

对于 CH_4 分子来说，C 原子的 $1s$ 和 $2s$ 原子轨道均属于 A_1 不可约表示，而 $2p_x$，$2p_y$ 和 $2p_z$ 原子轨道属于 T_2 不可约表示。把 C 原子的原子轨道按能量顺序画在左侧，4 个 H 的原子轨道画在右侧，中间画出 CH_4 的分子轨道，然后按对称性用虚线联

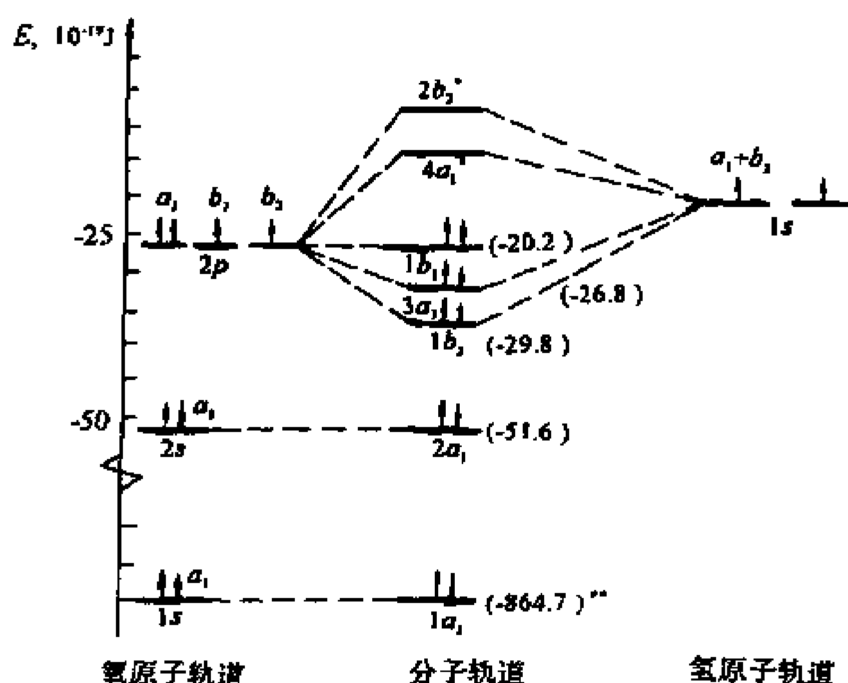


图 2—6 H_2O 分子轨道能级图

* 表明轨道是反键的；** 表明括号内能量是实验值

结有关原子轨道和分子轨道，得到如图 2—7 所示的甲烷分子轨道能级图。

分子轨道能级图能够提供有关分子物理化学性质的很多重要信息，按 Pauli 不相容原理和 Hund 规则，将分子所拥有的全部电子从最低能级起填充到分子轨道中，便得到基态分子的电子结构。为了更简便地书写分子的电子结构，常将被电子占据的分子轨道按能量由低至高和由左向右并排的写在一起，轨道中的电子数写在有关轨道的右上角，电子数为 1 时可不写。例如，基态 H_2O 的电子结构写作$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$ 或 $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$。基态 CH_4 的电子结构为$(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$，它们又常称为分子的电子组态。若 $1t_2$ 轨道中填充 5 个

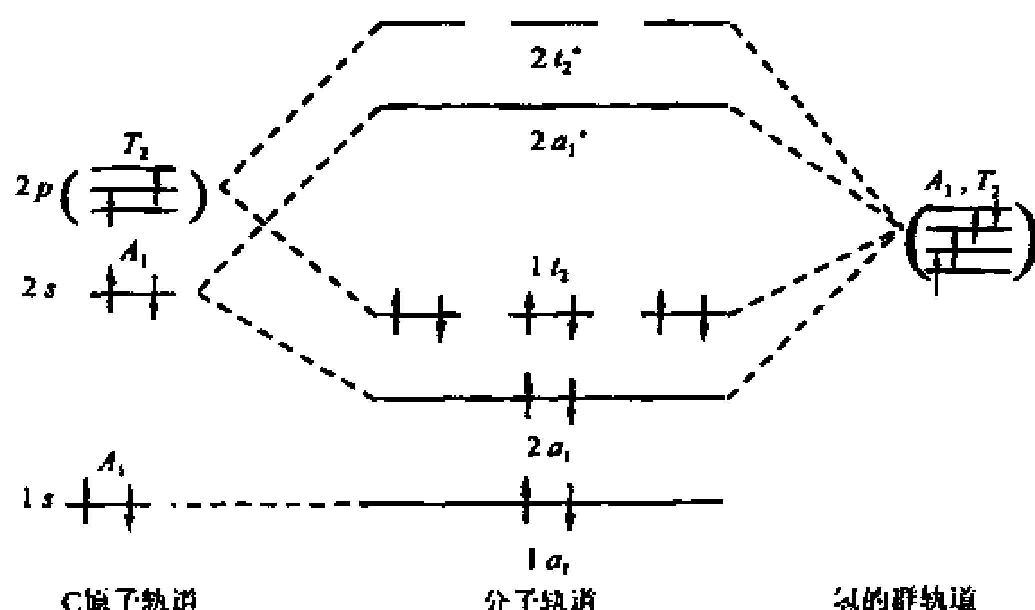


图 2—7 甲烷分子轨道能级图

电子，另一个电子填充在反键轨道 $2a_1^*$ 中，则分子 CH_4 处于激发态，其电子组态为$(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^5(2a_1^*)^1$。

3.分子光谱项

光谱学中常用光谱项表示不同能量的电子运动状态，即用光谱项来标记原子或分子中的各能级。用以标记原子能级的光谱项称为原子谱项，而用以标记分子能级的光谱项则称为分子谱项。两者有许多相似之处，此处先简要叙述一下原子谱项，然后再详细介绍分子谱项的推求方法。

1）原子光谱项

在一个具有 n 个电子的原子中，定义总的轨道角动量量子数 L 为各个电子的轨道角动量量子数 l_i 的矢量和，即

$$L = \sum_i l_i \tag{2—1}$$

定义原子的总电子自旋角动量量子数 S 为各个电子自旋角动量量子数 s_i 的矢量和，即

$$S = \sum_i s_i \tag{2—2}$$

因而原子中电子的运动状态可表示为 ^{2S+1}L，这样的符号叫作原子光谱项。此处用 S, P, D, F, G, H 等分别代表 $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ 等各种轨道状态。

若再考虑轨道角动量与自旋角动量的耦合，则耦合后的原子总角动量量子数 J 为

$$J = L + S \tag{2—3}$$

其大小为 $L + S, L + S - 1, \cdots, |L - S|$

通常将 J 值写在表示 L 的符号的右下角，即 $^{2S+1}L_J$，这样的符号叫作光谱支项。

例如某原子处于 $L = 1$，$S = 1$ 状态，则其光谱支项为 $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$。

2）自旋多重性

$2S + 1$ 代表了光谱项中所包含的光谱支项数，$2S + 1$ 称为光谱的多重性。

原子的总自旋角动量 M_S 的取值共 $2S + 1$ 个，所以 $2S + 1$ 也是沿着磁场方向自旋矢量的可能取向数目，故 $2S + 1$ 又称为自旋多重性。

例如：

对于 $S = 0$ 的谱项，自旋多重性 $= 2S + 1 = 1$，称为单重态。

相当于两个电子反相自旋($m_{s_1}=\frac{1}{2}$,$m_{s_2}=-\frac{1}{2}$),它们可处在同一轨道或不同轨道,它们的总自旋磁量子数 m_S 只有零一种,所以在磁场中只有一种能级,故称为单重态。

对于 $S=\frac{1}{2}$的谱项,自旋多重性 $=2S+1=2$,称为二重态。相当于有一个电子处于↑或↓状态,当有外加磁场时↑和↓的能量不同,因而在磁场中有两种能级,故称为二重态。

对于 $S=1$ 的谱项,自旋多重性 $=2S+1=3$,称为三重态。相当于两个电子平行自旋($m_{s_1}=\frac{1}{2}$,$m_{s_2}=\frac{1}{2}$),未曾配对,分别处在两个轨道上,它们的总自旋量子数 m_S 有 3 个取值 $-1,0,1$,因而就有 3 种状态,即在磁场中呈现 3 个能级,故称为三重态。

用类似的方法,可导出 3 个电子,4 个电子…,与自旋多重性的关系,见表 2—4。

表 2—4 电子个数与自旋多重性的关系

电子个数	可能的自旋多重性			
1个电子	二重态			
2个电子	三重态	单重态		
3个电子	四重态	二重态		
4个电子	五重态	三重态	单重态	
5个电子	六重态	四重态	二重态	
6个电子	七重态	五重态	三重态	单重态

3) 分子光谱项

分子光谱项,即分子中能级的标记方法。对于任意分子,其

谱项总是由该分子所属点群的不可约表示符号和电子的自旋多重性组成，确定分子谱项是讨论分子的电子光谱的必要步骤。为此，首先需要写出分子的电子组态，然后确定分子最高已占轨道(即外层未充满轨道)的对称性，再求出分子中电子的总自旋量子数 S 及自旋多重性 $2S+1$ 值，最后将自旋多重性写在轨道对称性符号的左上角($^{2S+1}\Gamma$)即得到分子谱项。

下面分6种情况介绍分子谱项的推求。

(1) 情况1：全部已占轨道都充满电子。

全部已占轨道都充满电子，例如1个 a 或 b 非简并轨道中占据2个电子(a^2 或 b^2 组态)，或1个二重简并的 e 轨道占据4个电子(e^4 组态)，或1个三重简并的 t 轨道占据6个电子(t^6 组态)。因为函数乘积的对称性可用各个函数所属不可约表示的直积来描述，很显然，相同的不可约表示的直积，如 $a\otimes a$，$b\otimes b$，$e\otimes e$ ，$t\otimes t$，等，必为全对称不可约表示。而且总自旋角动量量子数必为0，故自旋多重性为1。这个结论表明，具有满壳层电子组态的任何分子，其谱项必属全对称类型，自旋多重性为单重态。

例如，C_2H_4 分子的基态电子组态为$\cdots(b_{1g})^2(b_{1u})^2$，$C_2H_4$ 属于 D_{2h}点群，全对称不可约表示是 A_g，自旋多重性是单重态，则分子谱项一定是 ^1A_g。

(2) 情况2：占有轨道只有一个电子。

因为占有轨道只有一个电子，所以自旋多重性一定是2，即二重态。这时分子谱项的对称性与该电子所占据的分子轨道的对称性相一致，如果单占轨道的对称性为 x，则分子谱项为 ^2X（注：分子轨道的符号要小写，而分子谱项的符号要大写）。

例如，氧分子离子 O_2^+ 的电子组态为$\cdots(1\pi_u)^4(1\pi_g)^1$，其谱项为 $^2\Pi_g$。

(3) 情况 3:两个电子分别占有两个非简并轨道。

两个电子在两个非简并的轨道,可以自旋方向相同,也可以自旋方向相反。若自旋方向相同。自旋多重性是三重态;若自旋方向相反,自旋多重性是单重态。谱项的对称性是由单占轨道对称性的直积来表示。

例如,N_2 分子第一激发态的电子组态为$\cdots(3\sigma_g^+)^1(1\pi_u)^1$,$N_2$ 分子属于 $D_{\infty h}$点群,查直积表可知,$\sigma_g^+ \otimes \pi_u = \Pi_u$,所以 N_2 分子第一激发态的分子谱项为 $^3\Pi_u$,$^1\Pi_u$。

(4) 情况 4:简并轨道差一个电子全充满。

根据空穴规则,差一个电子全充满和只有一个电子的情况是一样的。对于 e^3 或 t^5 组态,电子在简并轨道中排布的方式数与只有一个电子时相同。于是得到一般规则:e^{4-n}或t^{6-n}组态与 e^n 或 t^n 组态有相同的谱项。

例如,碳分子离子 C_2^+ 的电子组态为$\cdots(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^3$,因为$(1\pi_u)^3=(1\pi_u)^1$,属于情况 2,所以 C_2^+ 的分子谱项为 $^2\Pi_u$。

又如,氧分子第一激发态的电子组态为$\cdots$ $(1\pi_u)^3$ $(1\pi_g)^3$,因为 $(1\pi_u)^3$ $(1\pi_g)^3=$ $(1\pi_u)^1$ $(1\pi_g)^1$,属于情况 3,自旋多重性为三重态和单重态。O_2 分子属于 $D_{\infty h}$点群,查直积表可知,$\pi_u \otimes \pi_g = \Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + \Delta_u$,故分子谱项为 $^3\Sigma_u^+$,$^3\Sigma_u^-$,$^3\Delta_u$,$^1\Sigma_u^+$,$^1\Sigma_u^-$和$^1\Delta_u$。

(5) 情况 5:同一简并轨道上有两个电子。

例如 O_2 的基态就是有两个电子在同一简并轨道的情况。因为电子可以是成对的,也可以不成对,故自旋多重性为三重态和单重态,但我们不能从直积的每一个表示产生三重态和单重态,否则将得出错误的结果。

O_2 的基态的电子组态为$\cdots(1\pi_g)^2$,可将 π_g 能级视为如下所示的 4 个匣子,有两个电子和两个轨道,把两个电子放进 4 个匣子共有 6 种不同的方式(图 2—8):

图 2—8　两个电子在 4 个匣子中的 6 种排布方式

这 6 种方式对应 6 种分子状态，因而将有 6 种不同的波函数，其中有一些可能是简并的。

如果用直积来表示，O_2 属于 $D_{\infty h}$ 点群，查直积表可知，$\pi_g\times\pi_g=\Sigma_g^+ +\Sigma_g^- +\Delta_g$。现在假定从直积的每一谱项形成三重态和单重态，则为

$$^3\Sigma_g^+ + {}^3\Sigma_g^- + {}^3\Delta_g + {}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Sigma_g^- + 1\Delta_g$$

$$=3\times1+3\times1+3\times2+1\times1+1\times1+1\times2$$

$$=16(\text{个波函数})$$

注：每一谱项的简并度 = 自旋多重性 × 轨道简并度。

前面已经推出对于电子组态 $(\pi_g)^2$，应该只有 6 种波函数，而不是 16 个。这是因为 $\pi\otimes\pi$ 给出 3 个光谱项：Σ^+，

[Σ^-]，Δ，又因为 $g\times g=g$，所以轨道的对称性是：Σ_g^+ 和 Δ_g 是对称波函数，Σ_g^- 是反对称波函数。因为分子的总波函数是反对称的，所以对称的轨道波函数必须是自旋反对称波函数（单重态），而反对称轨道波函数必须是自旋对称波函数（三重态）。于是得

$(\pi_g)^2$ 电子组态的分子谱项为 $^1\Sigma_g^+$，$^3\Sigma_g^-$，$^1\Delta_g$。

$$^1\Sigma_g^+ + {}^3\Sigma_g^- + {}^1\Delta_g = 1\times1+3\times1+1+2=6$$

这意味着 O_2 的基态电子组态给出6种不同的波函数，具有3种不同的能量。$^3\Sigma_g^-$ 谱项是 O_2 分子的基态，其它两个谱项 $^1\Delta_g$ 和 $^1\Sigma_g^+$ 描述的是 O_2 分子的激发态。

(6) 情况6：n 重简并轨道上有 n 个电子。

例如 t_{2g}^3，这是过渡金属络合物中常遇到的一种电子组态，表示3个等同电子共处三重简并轨道上。在3个等同电子共处三重简并轨道的情况中，二重态和四重态谱项的特征标可按下式计算：

$$\chi(\text{二重态})=\frac{1}{3}\{[\chi(R)]^3-\chi(R^3)\} \qquad (2\text{—}4)$$

$$\chi(\text{四重态})=\frac{1}{6}\{[\chi(R)]^3-3\chi(R)\chi(R^2)+2\chi(R^3)\} \qquad (2\text{—}5)$$

式中，$\chi(R)$为所属点群中任一对称操作的特征标，R^2 表示该对称操作连续施加2次，R^3 表示该对称操作连续施加3次。

t_{2g}^3是过渡金属六配位络合物中的一种常见电子组态，它属于 O_h 点群，为简化，以点群 O（O 是 O_h 的一个子群）的对称操作代替 O_h，然后将所得结果的下标加上 g 即可。t_{2g}^3光谱项的推导见表2—5。

表 2—5　t_{2g}^3 光谱项的推求

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	-1	1	1	-1
E	2	0	2	-1	0
T_1	3	1	-1	0	-1
T_2	3	-1	-1	0	1
$\chi(R)$	3	-1	-1	0	1
$a=[\chi(R)]^3$	27	-1	-1	0	1
$b=\chi(R^3)$	3	-1	-1	3	1
$\frac{1}{3}(a-b)$	8	0	0	-1	0 $\underset{\text{约化}}{=}$ $E+T_1+T_2$
$\chi(R^2)$	3	-1	3	0	3
$c=3\chi(R)\chi(R^2)$	27	3	-9	0	9
$d=2\chi(R^3)$	6	-2	-2	6	2
$\frac{1}{6}(a-c+d)$	1	-1	1	1	$-1=A_2$

根据上述推导，可得 t_{2g}^3 的分子谱项为

$$^4A_{2g}+{}^2E_g+{}^2T_{1g}+{}^2T_{2g}$$

将上述 6 种情况进行汇总，可以得出由常见电子组态推求分子谱项的一般规则，详见表 2—6。

表 2—6　由常见电子组态推求分子谱项的一般规则

情况	电子组态		分子谱项
1	轨道全充满		单重态,全对称不可约表示
2	$\cdots(x)^1$		^2X
3	$\cdots(X_i)^1(X_j)^1$		$^1(x_i\otimes x_j)+{}^3(x_i\otimes x_j)$
4	$\cdots(x_d)^{2d-n}\equiv(x_d)^n$ (d 是简并度)		如果 $n=1$,则为 ^2X
5	$\cdots(x_d)^2$		^{1}(对称直积)+^{3}(反对称直积)
6	$\cdots(X_d)^d$	$d=2$	χ(单重态)$=\frac{1}{2}\{[\chi(R)]^2+\chi(R^2)\}$ χ(三重态)$=\frac{1}{2}\{[\chi(R)]^2-\chi(R^2)\}$
		$d=3$	χ(二重态)$=\frac{1}{3}\{[\chi(R)]^3-\chi(R^3)\}$ χ(四重态)$=\frac{1}{6}\{[\chi(R)]^3-3\chi(R)\chi(R^2)+2\chi(R^3)\}$
		$d=4$	χ(单重态)$=\frac{1}{12}\{[\chi(R)]^4-4\chi(R)\chi(R^3)+3[\chi(R^2)]^2\}$ χ(三重态)$=\frac{1}{8}\{[\chi(R)]^4-2[\chi(R)]^2\chi(R^2)+2\chi(R^4)-[\chi(R^2)]^2\}$ χ(五重态)$=\frac{1}{24}\{[\chi(R)]^4-6[\chi(R)]^2\chi(R^2)+8\chi(R)\chi(R^3)-6\chi(R^4)+3[\chi(R^2)]^2\}$

上面所举的例子都是最高已占轨道是 1 个或 2 个的情况,

对于分子中最高已占轨道是 3 个或 3 个以上的情况，此时，要先考虑各单个轨道的谱项，然后由这些谱项的直积和多重性可获得分子谱项。

例如，B_2 分子基态的电子组态为 $(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^1(1\pi_u)^2(3\sigma_g^+)^1$，最高已占轨道是 3 个，先分别求出 3 个最高已占轨道的谱项，见表 2—7。

表 2—7 最高已占轨道的谱项

电子组态	光谱项	情　况
$(2\sigma_u^+)^1$	$^2\Sigma_u^+$	2
$(1\pi_u)^2$	$^3\Sigma_g^-, {}^1\Sigma_g^+, {}^1\Delta_g$	5
$(3\sigma_g^+)^1$	$^2\Sigma_g^+$	2

由所有这些谱项的直积及多重性，可获得分子的各种状态，分子各状态的轨道对称性如下：

$$({}^2\Sigma_u^+)\begin{pmatrix}{}^3\Sigma_g^- \\ {}^1\Sigma_g^+ \\ {}^1\Delta_g\end{pmatrix}({}^2\Sigma_g^+)=\begin{pmatrix}\Sigma_u^- \\ \Sigma_u^+ \\ \Delta_u\end{pmatrix}$$

自旋多重性可由表 2—8 查得。

(1) $({}^2\Sigma_u^+)({}^3\Sigma_g^-)({}^2\Sigma_g^+)=({}^2\Sigma_u^-+{}^4\Sigma_u^-)({}^2\Sigma_g^+)$

$$={}^1\Sigma_u^-+{}^3\Sigma_u^-+{}^3\Sigma_u^-+{}^5\Sigma_u^-$$

(2) $({}^2\Sigma_u^+)({}^1\Sigma_g^+)({}^2\Sigma_g^+)=({}^2\Sigma_u^+)({}^2\Sigma_g^+)$

$$={}^1\Sigma_u^++{}^3\Sigma_u^+$$

(3) $({}^2\Sigma_u^+)({}^1\Delta_g)({}^2\Sigma_g^+) = ({}^2\Delta_u)({}^2\Sigma_g^+) = {}^1\Delta_u + {}^3\Delta_u$

所以 B_2 的分子谱项为 ${}^5\Sigma_u^- + 2\,{}^3\Sigma_u^- + {}^1\Sigma_u^- + {}^3\Sigma_u^+ + {}^1\Sigma_u^+ + {}^3\Delta_u + {}^1\Delta_u$

表 2—8 自旋多重性

组合的各项	组合的结果
单重态×单重态	单重态
单重态×二重态	二重态
单重态×三重态	三重态
单重态×四重态	四重态
单重态×五重态	五重态
单重态×六重态	六重态
二重态×二重态	三重态,单重态
二重态×三重态	四重态,二重态
二重态×四重态	五重态,三重态
三重态×三重态	五重态,三重态,单重态

第二节 选择定则

一、电子吸收光谱的强度

电子吸收光谱的强度,习惯于用摩尔吸光系数 ε_{max} 表示,因为只要准确测定最大吸收波长处的吸光度 A,就可根据 Lambert－Beer 定律 $A = \varepsilon cl$,立即求出 ε_{max},这在实际应用上是相当方便的。

但由于实际的吸收峰并不是理想的一条线，而是具有一定宽度的谱带，所以理论探讨中，感兴趣的是吸收曲线下的面积，这个量被称为积分强度 I，定义为

$$I = \int \varepsilon(\nu)\, d\nu \qquad (2\text{—}6)$$

式中 ν 为频率，ε 为摩尔吸光系数，积分遍及整个吸收带。

在实际计算 I 时，须先将欲测谱带与其它不相干但又与之重叠的谱带区分开，然后再根据具体情况采取各种不同方法。例如当吸收谱带被记录在记录纸上时，一般是计算吸收曲线下的方格数目，或将吸收曲线下的面积剪下称重进行比较，或直接用求积仪读数。

为了实际使用上的方便，常常是以 ε_{max} 作为积分强度的量度。特别是在比较同系列化合物中的"相同"谱带（即反映同一电子跃迁的谱带）时，假设用以进行比较的谱带都具有相似的形状和宽度，这样 ε_{max} 就与 I 成正比，从而将 ε_{max} 乘上半宽就是积分强度的一种很好近似，半宽是当 $\varepsilon = \frac{1}{2}\varepsilon_{max}$ 时谱带的宽度。

二、吸收强度的理论处理

原则上，吸收谱带的绝对强度的计算，可按下述方法来解决。两个电子能级 i（初态）和 j（终态）间的吸收几率 B_{ij} 由爱因斯坦系数给出，即

$$B_{ij} = \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2 c} G_j D_{ij} \qquad (2\text{—}7)$$

式中 e 是电子电荷，h 为普朗克常数，C 为光速，G_j 为终态的统计权重，D_{ij} 为偶极强度。慕利肯将 B_{ij} 变换为振子强度 f，用 f 作为吸收强度的一种量度。

$$f = \nu \frac{8\pi^2 mc}{3h} G_j D_{ij}$$
$$= 1.096 \times 10^{11} \nu G_j D_{ij} \qquad (2\text{—}8)$$

f 与绝对强度 I 间的关系为

$$f = 0.102 \frac{mc^2}{N\pi e^2} \int \varepsilon(\nu) \mathrm{d}\nu$$
$$= 4.315 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) \mathrm{d}\nu \qquad (2\text{—}9)$$

式中 m 为电子质量，N 为阿伏加德罗常数，在常见的电子吸收光谱中 G_j 为 1，故无需考虑。

偶极强度 D 与吸收强度成正比，即

$$\sqrt{I} \propto \sqrt{D} = \int \psi_j \mu \psi_i \, \mathrm{d}\tau \qquad (2\text{—}10)$$

式中 ψ_i 和 ψ_j 分别为分子的初态和终态的总波函数，$\mathrm{d}\tau$ 代表以全部电子和核的坐标所作体积元之乘积，μ 为偶极矩向量。分子的偶极矩定义为正电中心与负电中心的间距和这些电荷量的乘积。在一般近似中，视核的位置是固定的，即正电中心是固定的，但电子的位置却不能肯定，因此正电中心与负电中心的距离是以正电中心与电子间的距离 r（为向量）求平均而得出。按照量子力学，平均值是由积分

$$\int \psi_i \Sigma e r \psi_i \, \mathrm{d}\tau = \int \psi_i \mu \psi_i \, \mathrm{d}\tau \qquad (2\text{—}11)$$

给出，其中求和遍及所有的电子，而向量 $\mu = \Sigma e r$ 称为偶极矩向量。方程（2—10）并不能准确地代表偶极矩，只能当作跃迁时电荷移动的一种粗略表示，因此常称为跃迁矩，用 M 表示，即

$$M = \int \psi_j \mu \psi_i \, d\tau \qquad (2\text{—}12)$$

偶极矩向量 μ 与所有的向量一样，可按直角坐标轴分解为3个分量 μ_x，μ_y 和μ_z。

三、选 择 定 则

每个分子中的电子都有其特定的能级图，能级之间的跃迁产生各自特征的电子光谱，但并非任意能级之间的跃迁均可实现，而是必须遵循一定的选择定则。

现在来讨论电子吸收光谱的选择定则，总形式为电偶极跃迁矩积分 M，它的平方决定跃迁几率。

$$M = \int \psi_j \mu \psi_i \, d\tau$$

因跃迁一般是电振子跃迁，总波函数可以写为

$$\psi = \psi_m \psi_v = \psi_e \psi_s \psi_v \qquad (2\text{—}13)$$

式中 ψ_e 为电子轨道波函数，ψ_s 为电子自旋波函数，ψ_v 为振动波函数。

$d\tau$ 可以写为

$$d\tau = d\tau_m d\tau_n \qquad (2\text{—}14)$$

式中 $d\tau_m$是以电子坐标做的体积元，$d\tau_n$ 是以原子核坐标做的体积元。

同样，偶极矩向量 μ 也可写成两项之和，一项 μ_n 取决于核坐标，另一项 μ_e 取决于电子坐标，即

$$\mu = \mu_n + \mu_e \tag{2—15}$$

于是

$$\begin{aligned} M &= \int \psi'_{el} \psi'_v (\mu_n + \mu_e) \psi_{el} \psi_v \mathrm{d}\tau \\ &= \int \psi'_{el} \psi'_v \mu_n \psi_{el} \psi_v \mathrm{d}\tau + \int \psi'_{el} \psi'_v \mu_e \psi_{el} \psi_v \mathrm{d}\tau \\ &= \int \psi'_{el} \psi_{el} \mathrm{d}\tau_{el} \int \psi'_v \mu_n \psi_v \mathrm{d}\tau_n + \int \psi'_{el} \mu_e \psi_{el} \mathrm{d}\tau_{el} \\ &\quad \int \psi'_v \psi_v \mathrm{d}\tau_n \end{aligned} \tag{2—16}$$

式中右上角标有（′）的为激发态波函数，未标者为基态波函数。

这里从第一个等号到第二个等号是括号展开，从第二个等号到第三个等号是因 μ_n 仅同核坐标有关，它不作用 ψ_{el} 上，而 μ_e 则不作用于 ψ_v 上。在最后表达式中，积分 $\int \psi'_{el} \psi_{el} \mathrm{d}\tau_{el} = 0$，因为这两个电子波函数是正交的。但是，积分 $\int \psi'_v \psi_v \mathrm{d}\tau_n$ 却未必等于0，因为这两个振动波函数不属于同一个电子状态。这一项另一个积分中的 μ_e 不作用于电子自旋上，因而可以把电子的轨道运动和自旋运动分别积分，上式便为

$$M = \int \psi'_v \psi_v \mathrm{d}\tau_n \int \psi'_e \mu_e \psi_e \mathrm{d}\tau_e \int \psi'_s \psi_s \mathrm{d}\tau_s \tag{2—17}$$

这就是说，跃迁矩是振动部分、电子轨道部分和电子自旋部分3个积分的乘积，其中任何一个积分为0，跃迁就是禁阻的，因而每个积分都有选律的效力。

实际上，被禁阻的跃迁仍会发生，如果用更为精细的理论计算，所谓的禁阻跃迁仍然给出非常小但还不是0的强度，这

正是所预期的，实际观察到的禁阻跃迁的强度一般要比允许跃迁的强度小很多。

1. 自旋选律

由自旋波函数的正交性可以推出，如果$\psi_s' \neq \psi_s$，则积分$\int \psi_s' \psi_s \mathrm{d}\tau$必为0，跃迁是自旋禁阻的。若$\psi_s' = \psi_s$，则$\int \psi_s' \psi_s \mathrm{d}\tau \neq 0$，跃迁是自旋允许的，这就是说，自旋允许跃迁必定是两个自旋多重性相同电子状态之间的跃迁，这就是自旋选律。

2. 轨道选律

电子跃迁为轨道允许的条件是积分$\int \psi_e' \mu_e \psi_e \mathrm{d}\tau_e \neq 0$，由于$\psi_e'$和$\psi_e$很难精确知道，因此无法计算$\int \psi_e' \mu_e \psi_e \mathrm{d}\tau_e$的值，但群论为这个问题的解决提供了一个十分简便的方法。

此处需直接引用群论的两个结果。一个结果是，几个函数乘积的对称性，就是各个函数对称性的直积。例如被积函数$\psi_e' \mu_e \psi_e$是3个函数的乘积，它的对称性就是$\Gamma_{\psi_e'} \otimes \Gamma_{\mu_e} \otimes \Gamma_{\psi_e}$对称性的直积。另一个结果是，如果被积函数的对称性中不包含全对称不可约表示，则积分值必为0，换句话说，积分不为0的必要条件是被积函数的对称性中至少包含一个全对称不可约表示。

引用这两个结果后，轨道选律的应用就变得十分简单，只要判断$\int \psi_e' \mu_e \psi_e \mathrm{d}\tau_e$是否为0，而不必计算出其具体数值，为0轨道跃迁是禁阻的，不为0轨道跃迁是允许的。因此，即使不知道ψ_e'，μ_e，ψ_e的具体函数形式，也能十分简便地确定它们的对称性，从而由它们是否包含全对称不可约表示来判断跃迁是否允许。

对于$\int \psi_e' \mu_e \psi_e \mathrm{d}\tau_e$而言，由于偶极矩向量$\mu$有3个分量$\mu_x$，

μ_y,μ_z,因此可写成下面3个积分:

$$\int \psi'_e \mu_x \psi_e \, d\tau_e$$

$$\int \psi'_e \mu_y \psi_e \, d\tau_e$$

$$\int \psi'_e \mu_z \psi_e \, d\tau_e$$

$\int \psi'_e \mu_e \psi_e \, d\tau_e$ 等于三者之和,在这3个积分中,只要有一个积分不等于0,则$\int \psi'_e \mu_e \psi_e \, d\tau_e$ 就不等于0,也就是只有在直积

$$\Gamma_{\psi'_e} \otimes \begin{pmatrix} \Gamma_{\mu_x} \\ \Gamma_{\mu_y} \\ \Gamma_{\mu_z} \end{pmatrix} \otimes \Gamma_{\psi_e}$$

中含有分子所属点群的全对称不可约表示,$\int \psi'_e \mu_e \psi_e \, d\tau_e$ 才不为0,则电子跃迁为轨道允许,这就是轨道选律。

3. 电振子选律

轨道选律讨论的只是0→0跃迁,但是实际发生的多是电振子跃迁,尤其对轨道禁阻跃迁,人们更关心的是某些电振子状态之间的跃迁是否会变成允许,因此可以把式(2—17)改写为

$$M = \int \psi'_e \psi'_v \mu_e \psi_e \psi_v \, d\tau_m \int \psi'_s \psi_s \, d\tau_s \qquad (2—18)$$

其中$\int \psi'_v \psi'_e \mu_e \psi_e \psi_v \, d\tau_m$ 就是电振子选律的基础,这个积分不为0,跃迁就是电振子允许的。这个选律也是很容易应用的,由能级布居数判断,积分中的 ψ_v 常是振动基态,是全对称的。因此要判断轨道禁阻跃迁有没有可能通过振动跃迁的偶合而变

成电振子允许，只要看看分子有没有同轨道选律三重直积

$\Gamma_{\psi_e}' \otimes \begin{pmatrix} \Gamma_{\mu_x} \\ \Gamma_{\mu_y} \\ \Gamma_{\mu_z} \end{pmatrix} \otimes \Gamma_{\psi_e}$ 的任何一个分量对称性相同的模式。例如，苯分子的 $^1A_g \to {}^1B_{2u}$ 跃迁，因为自旋多重性相同，所以是自旋允许的。苯分子属于 D_{6h} 点群，μ_x 和 μ_y 按 E_{1u} 不可约表示变换，μ_z 按 A_{2u} 不可约表示变换，故

$$\Gamma_{\psi_e}' \otimes \begin{pmatrix} \Gamma_{\mu_x} \\ \Gamma_{\mu_y} \\ \Gamma_{\mu_z} \end{pmatrix} \otimes \Gamma_{\psi_e} = B_{2u} \otimes \begin{pmatrix} E_{1u} \\ A_{2u} \end{pmatrix} \otimes A_{1g}$$

$$= \begin{pmatrix} E_{2g} \\ B_{1g} \end{pmatrix} \qquad (2\text{—}19)$$

因无全对称不可约表示，所以是轨道禁阻的。但由式（2—19）可知，任何 E_{2g} 或 B_{1g} 振动都能使跃迁变成电振子允许，已知苯的 v'_{10} 振动有 E_{2g} 对称性，因此向 v'_{10} 的跃迁是一个电振子允许跃迁。

$$\Gamma_{\psi_e}' \otimes \Gamma_{\psi_v}' \otimes \begin{pmatrix} \Gamma_{\mu_x} \\ \Gamma_{\mu_y} \\ \Gamma_{\mu_z} \end{pmatrix} \otimes \Gamma_{\psi_e} \otimes \Gamma_{\psi_v}$$

$$= B_{2u} \otimes E_{2g} \otimes \begin{pmatrix} E_{1u} \\ A_{2u} \end{pmatrix} \otimes A_{1g} \otimes A_{1g}$$

$$= E_{1u} \otimes \begin{pmatrix} E_{1u} \\ A_{2u} \end{pmatrix} \otimes A_{1g}$$

$$= \begin{pmatrix} A_{1g} + A_{2g} + E_{2g} \\ E_{1g} \end{pmatrix} \leftarrow \text{允许}$$

综上可见，电子吸收光谱的选律包含3个积分因子，这就产生允许跃迁的相对允许度问题。也就是说，为不同选律所允许的跃迁在吸收强度上存在显著的差异。

自旋禁阻跃迁吸收极大处的摩尔吸光系数 ε 一般为 $10^{-5} \sim 10 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。含有重元素的分子，如第二、第三过渡系金属的化合物，由于自旋—轨道偶合的作用变得显著，自旋禁阻跃迁的 ε 也可能高达 $10^2 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。对于自旋允许、轨道禁阻的跃迁，则 ε 常为 $10 \sim 10^3 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。对完全允许跃迁，即自旋和轨道都允许的跃迁，$\varepsilon$ 为 $10^3 \sim 10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。这些数值虽然是近似的，但在电子吸收光谱的解释中常是首先考虑的依据，现把它们汇列于表2—9中。

表2—9　电子跃迁强度

振动积分	轨道积分	自旋积分	ε, $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
作用不明显，仅有调节作用	$\neq 0$　轨道允许	$=0$　自旋禁阻	$10^{-5} \sim 10$
	$=0$　轨道禁阻	$\neq 0$　自旋允许	$10 \sim 10^3$
	$\neq 0$　轨道允许	$\neq 0$　自旋允许	$10^3 \sim 10^5$

由表2—9可见，自旋积分起决定性作用，振动积分是最次要的，它只影响光谱的精细结构。

第三节　双原子分子的电子光谱

简单分子是指不属于过渡金属络合物的无机分子和有机分子，有机分子的电子光谱将在本章第五节中介绍，简单无机分子的电子光谱一般不常研究，因此仅介绍常见双原子分子 H_2，N_2 和 O_2 的电子吸收光谱。由于谱带往往较宽，本书采用吸收极大处的频率 ν_{max} 或波长 λ_{max} 作为谱带位置，用这一位置处的

摩尔吸光系数 ε_{max} 代表谱带强度。

一、H_2 分子的电子光谱

H_2 分子属于 $D_{\infty h}$ 点群，此群有无限多的群元素，属于无限群，所以有限群的一些定理或方法对它已不在适用。例如，约化公式就是如此，此时需采用观察法代替约化公式进行约化。

1. 第一步，确定 H_2 的分子轨道

以 H_2 的质心为原点建立分子的直角坐标系，见图 2—9。

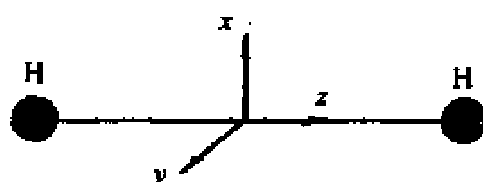


图 2—9 确立 H_2 的直角坐标系

以 H_2 原子的 1s 轨道为基求可约表示，见表 2—10。

表 2—10 H_2 原子轨道的对称性分析

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\phi$	…	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\phi$	…	∞C_2
Σ_g^+	1	1	…	1	1	1	…	1
Σ_g^-	1	1	…	-1	1	1	…	-1
Π_g	2	$2\cos\phi$	…	0	2	$-2\cos\phi$	…	0
Δ_g	2	$2\cos2\phi$	…	0	2	$2\cos2\phi$	…	0
…	…	…	…	…	…	…	…	…

续表

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\phi$	…	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\phi$	…	∞C_2
Σ_u^+	1	1	…	1	−1	−1	…	−1
Σ_u^-	1	1	…	1	−1	−1	…	1
Π_u	2	$2\cos\phi$	…	0	−2	$2\cos\phi$	…	0
Δ_u	2	$2\cos2\phi$	…	0	−2	$-2\cos2\phi$	…	0
2H (1s)	2	2		2	0	0		0

可约表示的特征标为 $\Gamma=222000$，由 $D_{\infty h}$点群的特征标表可见，不存在具有这种特征标的二维表示。用观察法得到 $\Gamma=\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$。

H_2 分子的两个 1s 原子轨道组成了两个分子轨道 σ_g^+ 和 σ_u^+。由于 σ_u^+ 的能量比原子轨道 1s 和σ_g^+ 都高，所以是反键分子轨道；σ_g^+ 的能量比原子轨道 1s 低，是成键分子轨道。由此可得 H_2 的基态电子组态为（σ_g^+）^{2}，H_2 的激发态电子组态为（σ_g^+）^{1}（σ_u^+）^{1}。

2. *第二步，确定 H_2 的分子谱项*

1）确定 H_2 分子基态谱项

H_2 的基态电子组态为（σ_g^+）^{2}，属于情况 1，占有轨道电子全充满。H_2 属于 $D_{\infty h}$点群，全对称不可约表示是 Σ_g^+，自旋多重性是单重态，故 H_2 分子基态谱项为 $^1\Sigma_g^+$。

2）确定 H_2 分子激发态谱项

H_2 的激发态电子组态为（σ_g^+）^{1}（σ_u^+）^{1}，属于情况 3，两个电子于两个非简并轨道，自旋多重性为三重态和单重态。谱项对称性，由单占轨道的直积来表示，即 $\sigma_g^+\otimes\sigma_u^+=\Sigma_u^+$，故 H_2 分子激发态的谱项为 $^3\Sigma_u^+$，$^1\Sigma_u^+$。

3）画出谱项能级图

分子谱项能级的确定原则为：

（1）S 值大者，即 $2S+1$ 值大者能量低；

（2）若 S 值相同，Λ 值大者能量低。量子数 Λ 定义为

$$\Lambda=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots,\ L$$

相应于 $\Lambda=0$，1，2，3，4，…的谱项分别用大写希腊字母 Σ，Π，Δ，Φ，Γ，…来标记，其中 $\Lambda\neq0$ 的谱项是二重简并的，而 $\Lambda=0$ 即 Σ 谱项是非简并的。

根据上述原则，可以画出 H_2 的谱项能级图和两个可能的电子跃迁，见图 2—10。

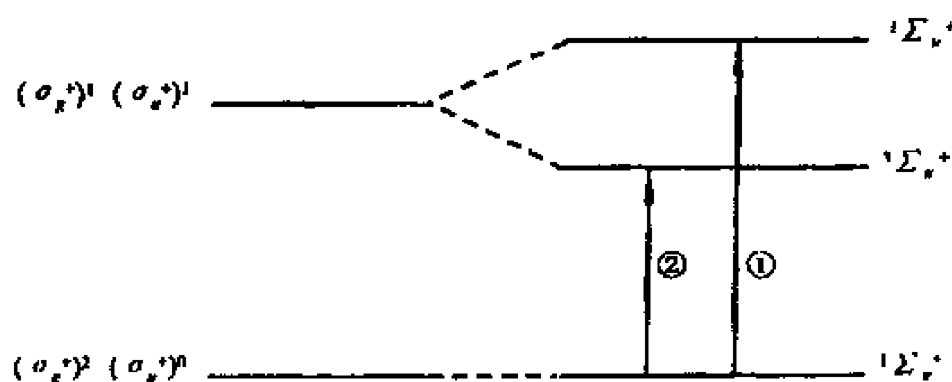


图 2—10 H_2 的谱项能级图和两个可能的电子跃迁

3. 第三步，确定各谱项间的跃迁是否能产生吸收峰，并初步判断出各吸收峰的强弱

1）$^1\Sigma_g^+\rightarrow{}^1\Sigma_u^+$

因自旋多重性相同，故自旋允许。

在 $D_{\infty h}$ 点群中，μ_x，μ_y 按 Π_u 不可约表示变换，μ_z 按 Σ_u^+ 不可约表示变换。故

$$\Sigma_u^+ \otimes \begin{pmatrix} \Pi_u \\ \Sigma_u^+ \end{pmatrix} \otimes \Sigma_g^+ = \begin{pmatrix} \Pi_g \\ \Sigma_g^+ \end{pmatrix}$$

包含全对称不可约表示 Σ_g^+，故轨道允许。由此可知电子从 ${}^1\Sigma_g^+$ 向 ${}^1\Sigma_u^+$ 的跃迁是完全允许跃迁，应出现一个强吸收带，这与实际情况完全吻合，H_2 的电子光谱上 110nm（90196cm^{-1}）处的强吸收峰就是由此跃迁产生。

2) ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$

因自旋多重性不同，故自旋禁阻。又因

$$\Sigma_u^+ \otimes \begin{pmatrix} \Pi_u \\ \Sigma_u^+ \end{pmatrix} \otimes \Sigma_g^+ = \begin{pmatrix} \Pi_g \\ \Sigma_g^+ \end{pmatrix}$$

包含全对称不可约表示 Σ_g^+，故轨道允许。由图 2－9 可知，${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$ 跃迁所需能量比 ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ 低，又因此跃迁是自旋禁阻，轨道允许，故应在大于 110nm.（或 < 90196cm^{-1}）波段出现一个非常弱的峰。

二、N_2 分子的电子光谱

1. 第一步，确定 N_2 的分子轨道

坐标系的选择同 H_2。分别以 N 原子的 $1s$，$2s$，$2p_x$，$2p_z$，$2p_y$ 轨道为基求可约表示，用观察 法将可约表示约化为不可约表示，详见表 2—11。

N_2 分子中 2 个 N 原子的 $1s$，$2s$ 和 $2p_z$ 共 6 个原子轨道，组成 6 个分子轨道 $3\sigma_g^+ + 3\sigma_u^+$，其中 3 个成键分子轨道 σ_g^+，3 个反键分子轨道 σ_u^+。

表 2—11　N_2 原子轨道的对称性分析

$D_{\infty h}$		E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	∞C_2	
2N	$(1s)$	2	2	2	0	0	0	$=\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$
	$(2s)$	2	2	2	0	0	0	$=\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$
	$(2p_z)$	2	2	2	0	0	0	$=\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$
	$(2p_y)$	2	$2\cos\phi$	-2	0	0	0	$\}=\Pi_g + \Pi_u$
	$(2P_x)$	2	$2\cos\phi$	2	0	0	0	

2个N原子的$2p_x$，$2p_y$共4个原子轨道，组成4个分子轨道$\pi_g+\pi_u$，其中π_u是成键分子轨道，π_g是反键分子轨道。

基于上述结果，可知N_2的分子轨道能量顺序为：$1\sigma_g^+(1s)<1\sigma_u^+(1s)<2\sigma_g^+(2s)<2\sigma_u^+(2s)<1\pi_u(2p)<3\sigma_g^+(2p_z)<1\pi_g(2p)<3\sigma_u^+(2p_z)$。

由此可知，N_2的基态和激发态的电子组态分别为：

N_2的基态电子组态为 $(1\sigma_g^+)^2$ $(1\sigma_u^+)^2$ $(2\sigma_g^+)^2$ $(2\sigma_u^+)^2$ $(1\pi_u)^4$ $(3\sigma_g^+)^2$ $(1\pi_g)^0$ $(3\sigma_u^+)^0$；

N_2的第一激发态电子组态为 $(1\sigma_g^+)^2$ $(1\sigma_u^+)^2$ $(2\sigma_g^+)^2$ $(2\sigma_u^+)^2$ $(1\pi_u)^4$ $(3\sigma_g^+)^1$ $(1\pi_g)^1$ $(3\sigma_u^+)^0$；

N_2的第二激发态电子组态为 $(1\sigma_g^+)^2$ $(1\sigma_u^+)^2$ $(2\sigma_g^+)^2$ $(2\sigma_u^+)^2$ $(1\pi_u)^4$ $(3\sigma_g^+)^1$ $(1\pi_g)^0$ $(3\sigma_u^+)^1$。

2. 第二步，确定N_2的分子谱项

N_2的分子谱项推求过程同H_2，此处仅介绍最后结果。

1) 由N_2的基态组态生成的分子谱项为$^1\Sigma_g^+$；

2) 由N_2的第一激发态组态生成的分子谱项为$^3\Pi_g$和$^1\Pi_g$；

3) 由N_2的第二激发态组态生成的分子谱项为$^3\Sigma_u^+$和$^1\Sigma_u^+$；

画出N_2的谱项能级图和可能的电子跃迁，见图 2—11。

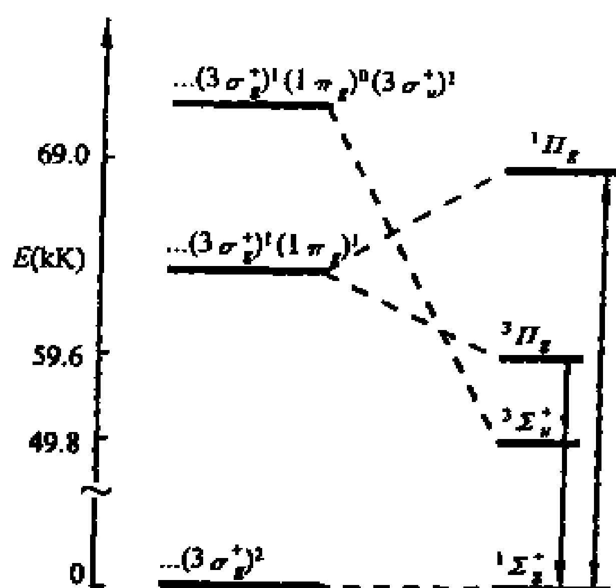


图 2—11 N_2 的谱项能级图

注：$1\text{kK}=1000\text{cm}^{-1}$

3. 第三步，判断各谱项间的跃迁是否允许及吸收或发射峰的强度

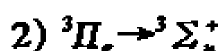
1) $^1\Sigma_g^+ \leftrightarrow {}^1\Pi_g$

因自旋多重性相同，故此跃迁为自旋允许。查直积表可知，

$$\Pi_g \otimes \begin{pmatrix} \Pi_u \\ \Sigma_u^+ \end{pmatrix} \otimes \Sigma_g^+ = \begin{pmatrix} \Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + \Delta \\ \Pi_u \end{pmatrix}$$

不包含全对称不可约表示，故轨道禁阻。因 $^1\Sigma_g^+ \leftrightarrow {}^1\Pi_g$ 为自旋允许、轨道禁阻，故峰强较强，在波长 145nm（69000cm^{-1}）

可观察到吸收和发射光谱。



2) $^3\Pi_g \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$

自旋多重性相同，故自旋允许。查直积表可知，

$$\Sigma_u^+ \otimes \begin{pmatrix} \Pi_u \\ \Sigma_u^+ \end{pmatrix} \otimes \Pi_g = \begin{pmatrix} \Sigma_g^+ + \Sigma_g^- + \Delta_g \\ \Pi_g \end{pmatrix}$$

包含全对称不可约表示，故轨道允许。

在发射光谱上能够观察到完全允许的 $^3\Pi_g \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$ 跃迁，位置为 1000nm。



3) $^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$

$^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ 是自旋禁阻，轨道允许的跃迁，可以观察到一条弱的发射线。

三、O_2 分子的电子光谱

图 2—12 为 O_2 在 293K 温度和 150 大气压下的电子吸收光

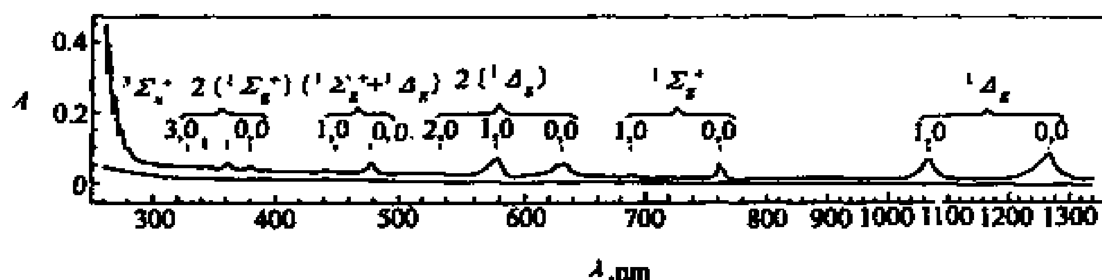


图 2—12　O_2 的电子吸收光谱

谱(O_2 的浓度为 6.2mol·L^{-1})，下面进行解析。

1. 第一步，确定 O_2 的分子轨道及电子组态

O_2 分子属于 $D_{\infty h}$ 点群，其分子轨道的推求与 N_2 雷同，但 O_2 与 N_2 的轨道能量顺序稍有不同，O_2 的 $1\pi_u$ 轨道的能量高于 $3\sigma_g^+$。

O_2 分子的基态电子组态为：

$$(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^2(3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2(3\sigma_u^+)^0$$

O_2 分子激发态的电子组态为：

$$(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^2(3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^3(1\pi_g)^3(3\sigma_u^+)^0$$

2．第二步，确定 O_2 的分子谱项，画出谱项能级图和可能的电子跃迁

O_2 的基态电子组态为 $\cdots(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$，属于情况 5，同一简并轨道上有两个电子。查直积表 $\pi_g \otimes \pi_g = \Sigma_g^+ + [\Sigma_g^-] + \Delta_g$，其中对称直积为单重态，反对称直积为三重态，于是可得由 O_2 的基态电子组态生成的分子谱项为 $^3\Sigma_g^-$，$^1\Delta_g$ 和 $^1\Sigma_g^+$。

O_2 的激发态电子组态为 $\cdots(1\pi_u)^3(1\pi_g)^3$，属于情况 4，简并轨道差一个电子全充满和只有一个电子的情况是一样的，即 $(1\pi_u)^3(1\pi_g)^3 = (1\pi_u)^1(1\pi_g)^1$，查直积表可知 $\pi_u \otimes \pi_g = \Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + \Delta_u$，于是可得由 O_2 的激发态电子组态生成的分子谱项为 $^3\Sigma_u^+$，$^3\Sigma_u^-$，$^3\Delta_u$，$^1\Sigma_u^+$，$^1\Sigma_u^-$ 和 $^1\Delta_u$。

图 2—13 为 O_2 的谱项能级图和可能的电子跃迁，以 $^3\Delta_u$ 为终态的跃迁尚未观察到。氧的基态谱项是三重态，故向三重态的跃迁是自旋允许的，向单重态的跃迁是自旋禁阻。

3．第三步，解析图 2—12 中所示各峰的位置及峰强

1) 位于 203nm($49300cm^{-1}$)的吸收峰是由 $^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^-$ 跃迁产生，因自旋允许，轨道也允许，故观察到一强吸收带。

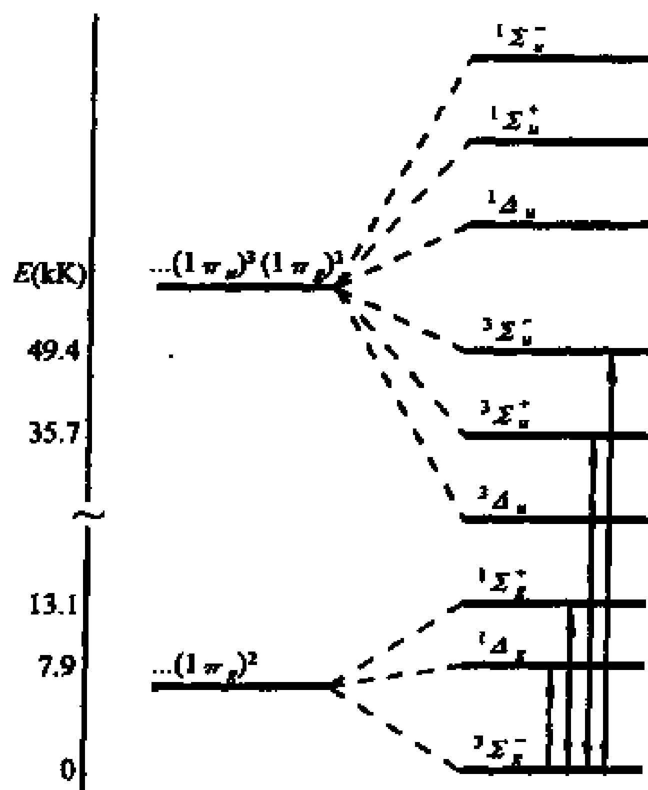


图 2—13 O_2 的谱项能级图

注:1kK = 1000cm^{-1}

2) 位于 280.1nm(35700cm^{-1})的吸收峰是由$^3\Sigma_g^- \to {}^3\Sigma_u^+$ 跃迁产生,因自旋允许,轨道禁阻,故观察到一较强吸收带。

3) 位于 763.4nm(13100cm^{-1})处的弱吸收峰是由$^3\Sigma_g^- \to {}^1\Sigma_g^+$ 的 0→0 跃迁产生,因自旋和轨道都禁阻,故吸收强度非常小。在谱图上除观察到 0→0 跃迁外,还观察到 $^3\Sigma_g^- \to {}^1\Sigma_g^+$ 的 0→1 跃迁(在谱带上分别简记作 0,0 和 1,0,写在前面的是电子激发态的振动量子数)。

4) 位于红外光区 1265.8nm(7900cm^{-1})处的弱峰,属于 $^3\Sigma_g^- \to {}^1\Delta_g$ 的 0→0 跃迁,因自旋和轨道都禁阻,故吸光度很小,约为

0.1，相当于 $\varepsilon=0.002\ L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。${}^3\Sigma_g^-\to{}^1\Delta_g$ 的 0→1 跃迁出现在 1062nm($9416cm^{-1}$)处。

5）在 ${}^3\Sigma_g^+$ 和 ${}^1\Sigma_g^+$ 谱带之间，可看到一系列弱的吸收峰，这些弱峰都被归属为两个 O_2 分子同一个光子相互作用发生的联合跃迁。例如，标记 $2[{}^1\Sigma_g^+]$ 的谱带是由两个 O_2 分子和一个光子相互作用，由基态谱项 ${}^3\Sigma_g^-$ 同时被激发至 ${}^1\Sigma_g^+$ 谱项，由于自旋和轨道都禁阻，故峰强很弱，其峰的位置为 $13100\times2=26200cm^{-1}$(381.7nm)。又如，标记$[{}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Delta_g]$的谱带是由两个 O_2 分子同一个光子作用，结果一个分子由 ${}^3\Sigma_g^-$ 跃迁至 ${}^1\Sigma_g^+$，另一个分子由 ${}^3\Sigma_g^-$ 跃迁至 ${}^1\Delta_g$。其峰的位置为 $13100+7900=21000cm^{-1}$(476.2nm)。再如，标记 $2[{}^1\Delta_g]$的谱带，表示两个 O_2 分子和一个光子作用后，同时由 ${}^3\Sigma_g^-$ 跃迁至 ${}^1\Delta_g$，谱峰位置为 $7900\times2=15800cm^{-1}$(632.9nm)。在 O_2 的浓度很高时发生上述联合跃迁是可以理解的，因为在 6.2 $mol\cdot L^{-1}$的高浓度下 O_2 分子的平均间隔只有 0.64nm，而光的波长达几百 nm。在压力变化时，这类联合跃迁谱带的 ε 值也随之发生变化，足以支持上述归属。

第四节　络合物的电子光谱

络合物的电子光谱在分析化学领域获得了广泛应用，本节将主要介绍如何用群论的方法来解释过渡金属络合物的电子光谱。

络合物的电子光谱可以分为配位场光谱和荷移光谱两种。这两种光谱大体上以 350～400nm 为界，配位场光谱位于可见光区，是由络合物中心离子的 $d-d$ 跃迁产生，络合物绚丽多彩的颜色基本上都来自 $d-d$ 跃迁。荷移光谱位于紫外光区，是由

络合物的中心离子与配位体之间的电荷迁移跃迁产生。

在讨论络合物的电子光谱时，首先要考虑配体的电场对自由离子中电子的影响情况，从而就有弱场法和强场法之分，下面将分别加以介绍。

一、弱 场 法

所谓弱场就是配体场的作用小于自由离子中电子的相互作用。

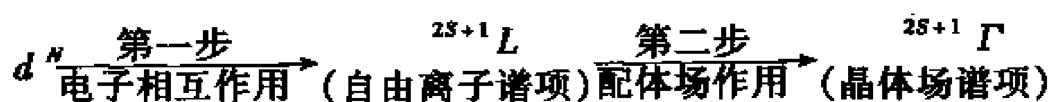
这渡金属离子保留的价电子通常是 d 电子，d 电子间的相互作用使给定组态的离子有不同的能级，这些能级称为自由离子谱项。配位后，在配体场的作用下，自由离子谱项发生分裂，生成所谓的晶体场谱项。d 电子在晶体场谱项之间的跃迁(或称 $d-d$ 跃迁)所产生的光谱即为配位场光谱。

弱场法的具体步骤可概括为：

第一步，考虑组态中电子的相互作用，得到自由离子谱项。

第二步，考虑自由离子谱项在配体场中的分裂，得到晶体场谱项。

也可表示为



$$d^N \xrightarrow[\text{电子相互作用}]{\text{第一步}} {}^{2S+1}L\,(\text{自由离子谱项}) \xrightarrow[\text{配体场作用}]{\text{第二步}} {}^{2S+1}\Gamma\,(\text{晶体场谱项})$$

1.自由离子谱项

先考虑组态中电子的相互作用，得到自由离子谱项，这是决定配位场光谱的一个重要因素。

对于给定组态，已经有许多推导光谱项的方法，如斯莱脱行列式波函数法，电子排布法和图解法等，此处不予赘述。表 2—12 是过渡金属常见组态的自由离子谱项。

表 2—12 过渡金属离子 d^N 组态产生的谱项

组态	光谱项	独立状态数	基态谱项
d^1,d^9	^2D	10	^2D
d^2,d^8	$^1S,^1D,^1G,^3P,^3F$	45	^3F
d^3,d^7	$^2D(2),^2P,^2F,^2G,^2H,^4P,^4F$	120	^4F
d^4,d^6	$^1S(2),^1D(2),^1F,^1G(2),^1I,^3P(2),^3D,^3F(2),^3G,^3H,^5D$	210	^5D
d^5	$^2S,^2P,^2D(3),^2F(2),^2G(2),^2H,^2I,^4P,^4D,^4F,^4G,^6S$	252	^6S

注:表中光谱项后面括号内的数字表示该谱项的个数,如$^2D(2)$表示有两个^2D谱项。

2. 晶体场谱项

决定配位场光谱的另一个重要因素是晶体场相互作用,即中心离子上的电子与配体构成的对称性场(晶体场理论把这种场近似看作静电场)间的相互作用。对于弱场的情况,这相当于晶体场作用是对电子间作用的微扰,自由离子谱项是晶体场作用的对象,又由于弱场不作用于电子自旋,因此仅需考虑谱项的轨道部分与晶体场的作用,在晶体场的作用下,自由离子谱项进一步分裂,产生更多的谱项,称之为晶体场谱项。

在不同对称性晶体场中,自由离子谱项将发生不同的分裂。群论为晶体场谱项的推导提供了一个普遍适用的公式,具体如下:

$$\chi(E)=2l+1 \tag{2—20}$$

$$\chi(C_n)=\frac{\sin(l+\frac{1}{2})\phi}{\sin\frac{1}{2}\phi} \tag{2—21}$$

式中 l 是轨道角动量量子数,ϕ 是旋转操作的角度($\phi=2\pi/n$),

$\chi(E)$和$\chi(C_n)$分别为在E和C_n操作下的特征标，这样建造出来的表示，通常为可约表示。式(2—21)是旋转群的公式，群中只有旋转操作。

现以属于O_h点群络合物的d^2组态为例，说明式(2—21)的应用。已知O_h点群的纯旋转子群为O群，O群有4类旋转操作：C_2(共2类)，C_3和C_4。又知d^2组态有5个自由离子谱项：${}^1S$，${}^1D$，${}^1G$，${}^3P$，和${}^3F$，这些自由离子谱项在O_h场中将分裂为下述晶体场谱项。

(1) ${}^1S$谱项在O_h场中的分裂：

因S谱项的

$$l=0$$

所以

$$\chi(E)=2l+1=1$$

对于C_2旋转轴，

$$n=2,\phi=\frac{2\pi}{2}=\pi$$

所以

$$\chi(C_2)=\frac{\sin(0+\frac{1}{2})\pi}{\sin\frac{1}{2}\pi}=1$$

对于C_3旋转轴，

$$n=3,\phi=\frac{2}{3}\pi$$

所以

$$\chi(C_3)=\frac{\sin(0+\frac{1}{2})\frac{2}{3}\pi}{\sin(\frac{1}{2}\cdot\frac{2}{3}\pi)}=1$$

对于 C_4 旋转轴，

$$n=4,\phi=\frac{2\pi}{4}=\frac{1}{2}\pi$$

所以

$$\chi(C_4)=\frac{\sin(0+\frac{1}{2})\frac{1}{2}\pi}{\sin(\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\pi)}=1$$

由此可得：

O 点群	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$
Γ	1	1	1	1	1

查 O 点群可知此为不可约表示 A_1，将这个结果还原到 O_h 点群，加上 d 轨道固有的 g 对称性，又因自旋多重性在弱场分裂中不变，故得 ^1S 自由离子谱项在 O_h 场中的晶体场谱项为 $^1A_{1g}$。

(2) ^1D 谱项在 O_h 场中的分裂：

对于 D 谱项

$$l=2$$

所以

$$\chi(E)=2\times2+1=5$$

$$\chi(C_2)=\frac{\sin(2+\frac{1}{2})\pi}{\sin\frac{1}{2}\pi}=1$$

$$\chi(C_3)=\frac{\sin(2+\frac{1}{2})\frac{2}{3}\pi}{\sin(\frac{1}{2}\cdot\frac{2}{3}\pi)}=-1$$

$$\chi(C_4)=\frac{\sin(2+\frac{1}{2})\frac{1}{2}\pi}{\sin(\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\pi)}=-1$$

由此可得：

O 点群	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$
Γ	5	-1	1	-1	1

利用约化公式将表中的可约表示约化为不可约表示 E 和 T_2，将这个结果还原回 O_h 点群后，可得 ^1D 自由离子谱项在 O_h 场中的晶体场谱项为 ^1E_g 和 $^1T_{2g}$。

(3) ^3F 谱项在 O_h 场中的分裂：

对于 F 谱项

$$l=3$$

所以

$$\chi(E)=2\times3+1=7$$

$$\chi(C_2)=\frac{\sin(3+\frac{1}{2})\pi}{\sin\frac{1}{2}\pi}=-1$$

$$\chi(C_3)=\frac{\sin(3+\frac{1}{2})\frac{2}{3}\pi}{\sin(\frac{1}{2}\cdot\frac{2}{3}\pi)}=1$$

$$\chi(C_4)=\frac{\sin(3+\frac{1}{2})\frac{1}{2}\pi}{\sin(\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\pi)}=-1$$

由此可得：

O 点群	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$
Γ	7	-1	-1	1	-1

利用约化公式将表中的可约表示约化为不可约表示 A_2，T_1 和 T_2，将其还原为 O_h 点群后，可得 ^3F 自由离子谱项在 O_h 场中的晶体场谱项为 $^3A_{2g}$，$^3T_{1g}$ 和 $^3T_{2g}$。

用同样方法可得 d^2 组态的 ^3P 谱项在 O_h 场中的晶体场谱项为 $^3T_{1g}$，^1G 谱项在 O_h 场中的晶体场谱项为 $^1A_{1g}$，^1E_g，$^1T_{1g}$ 和 $^1T_{2g}$。

综上可见，d^2 组态的 5 个自由离子谱项在 O_h 场中共分裂成 11 个晶体场谱项。

用类似的方法，还可以得到自由离子谱项在其它对称性场中的分裂情况。

表 2—13 为自由离子谱项(来自 d^N 组态)在四面体场和八面体场的分裂情况。

表 2—13　自由离子谱项在四面体场和八面体场的分裂情况

自由离子谱项	在四面体场产生的谱项(T_d)	在八面体场产生的谱项，(O_h)
S	A_1	A_{1g}
P	T_1	T_{1g}
D	$E+T_2$	E_g+T_{2g}
F	$A_2+T_1+T_2$	$A_{2g}+T_{1g}+T_{2g}$
G	$A_1+E+T_1+T_2$	$A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$
H	$E+2T_1+T_2$	$E_g+2T_{1g}+T_{2g}$
I	$A_1+A_2+E+T_1+2T_2$	$A_{1g}+A_{2g}+E_g+T_{1g}+2T_{2g}$

在推求弱场谱项时，需注意下述 4 点：

(1) 在晶体场中，中心离子的谱项要发生分裂，S 谱项和 P 谱项只有在 T_d 和 O_h 点群中不分裂，但在其它对称性场中要分裂。

(2) 谱项的分裂与环境的对称性有关。如果环境点群没有对称中心，所分裂的谱项一律没有下标 g 和 u。

(3) 在弱场中，化学环境不直接与电子自旋相互作用，所以谱项分裂的时候自旋多重性不变，总的简并度不变，只是对称性改变。

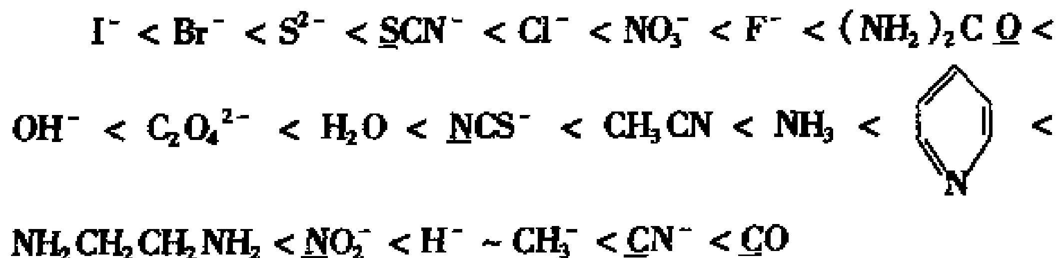
(4) 自由离子谱项在 T_d 和 O_h 点群的分裂结果是一致的，但能级颠倒。

自由离子谱项在晶体场中分裂成的各种谱项间的能级差常用场强参数 $\Delta = 10Dq$ 表示。表 2—14 是给定组态基态谱项在八面体场和四面体场的能级图。此表仅涉及 O_h 和 T_d 点群对称性的晶体场，因许多重要的络合物都属于这两个点群，而且这两个点群的理论处理也比较完备。

场强参数 $\Delta = 10Dq$ 是决定络合物光谱的主要因素之一。Dq 值受到许多因素的影响，其变化的一般趋势如下：

(1) 中心离子的离子电荷较大时，络合物有较大的 Dq 值。通常离子电荷从 +2 变到 +3，Dq 值要增大 40% 到 80%。

(2) 实验发现，可以把配体按 Dq 值增大的次序排成一个序列，这个序列同络合物的中心离子无关，这个序列称为光谱化学次序。如果络合物中的配体为光谱化学次序右方的配体取代，配位场光谱将发生兰移。在下面的序列中，元素符号下面加横线的是配位原子。

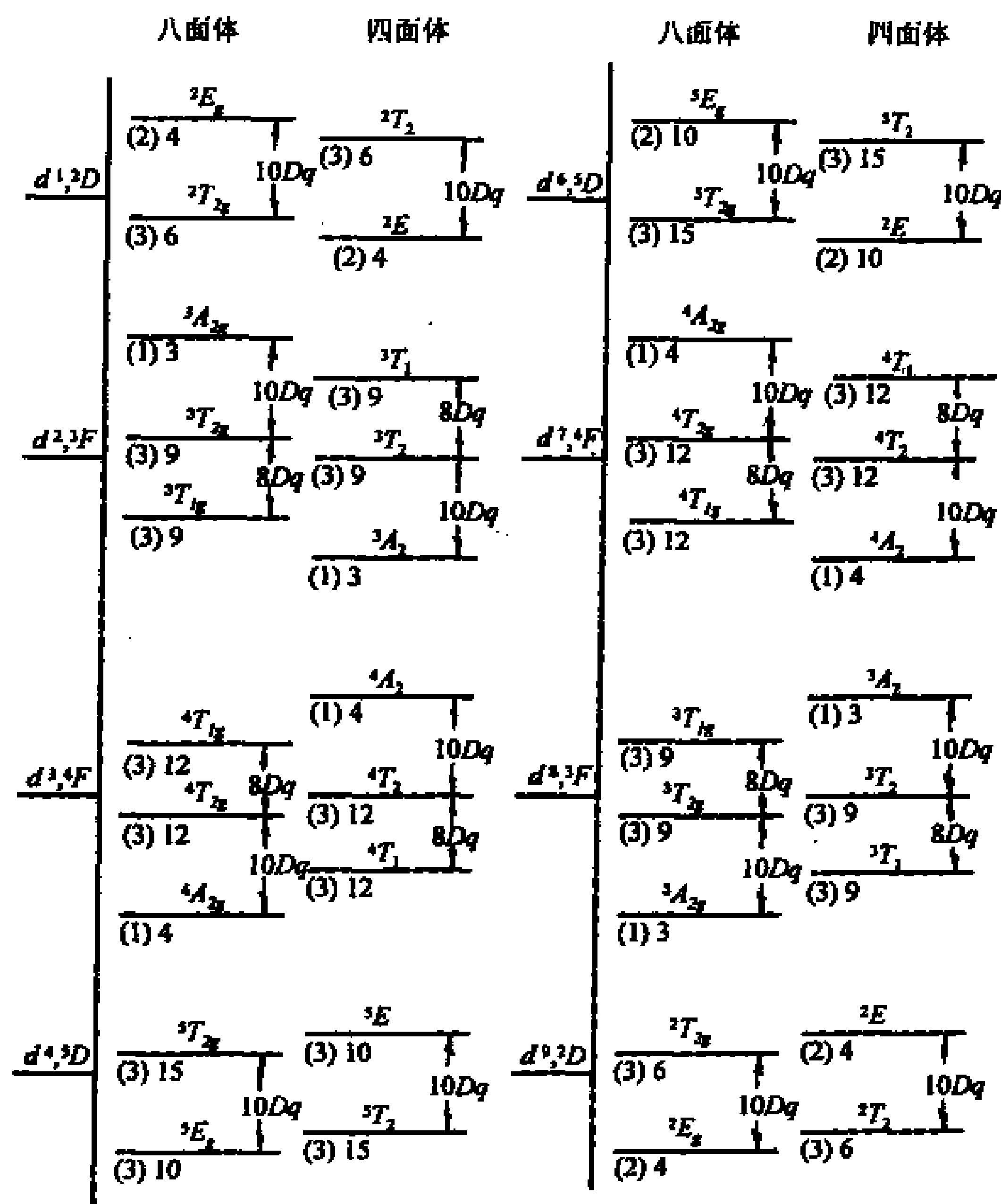


$I^- < Br^- < S^{2-} < \underline{S}CN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < (NH_2)_2C\underline{O} <$

$OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < \underline{N}CS^- < CH_3CN < NH_3 <$ (吡啶) $<$

$NH_2CH_2CH_2NH_2 < \underline{N}O_2^- < H^- \sim CH_3^- < \underline{C}N^- < \underline{C}O$

表 2—14　给定谱项和组态的能级图



注:每一谱相下面括号内的数字表示轨道简并度,括号右边的数字表示自旋乘轨道的总简并度。

从配位体原子来说,这个次序大体为

$$I < Br < Cl < F < O < N < C$$

(3) 对于 MX_6 型的 O_h 络合物,$10Dq$ 值可以用下面的公式估算:

$$10Dq = f(\text{配位体}) \times g(\text{中心离子}) \qquad (10\text{—}22)$$

g 和 f 值分别见表 2—15 和表 2—16。

表 2—15 各种金属离子的 g 值($10^3 cm^{-1}$)

金属离子	g 值	金属离子	g 值
Mn(Ⅱ)	8.0	Ru(Ⅱ)	20
Ni(Ⅱ)	8.7	Mn(Ⅳ)	23
Co(Ⅱ)	9	Mo(Ⅲ)	24.6
V(Ⅱ)	12.0	Rh(Ⅲ)	27.0
Fe(Ⅲ)	14.0	Tc(Ⅳ)	30
Cr(Ⅲ)	17.4	Ir(Ⅲ)	32
Co(Ⅲ)	18.2	Pt(Ⅳ)	36

(4) 对于混合配位体络合物 MX_nY_{6-n},Dq 值可由 MX_6 和 MY_6 值的加权平均得到:

$$Dq(MX_nY_{6-n}) = \frac{n}{6}Dq(MX_6) + \frac{6-n}{6}Dq(MY_6) \qquad (10\text{—}23)$$

表 2—16 各种配位体的 f 值

配位体	f 值	配位体	f 值
Br^-	0.72	H_2O	1.00
SCN^-	0.73	$\underline{N}CS^-$	1.02
Cl^-	0.78	$p—CH_3C_6H_4\underline{N}H_2$	1.15
$(C_2H_5O)_2P\underline{Se}_2^-$	0.8	$\underline{N}C^-$	1.15
N_3^-	0.83	CH_3NH_2	1.17
$(C_2H_5O)_2P\underline{S}_2^-$	0.83	$\underline{N}H_2CH_2COO^-$	1.18
F^-	0.9	CH_3CN	1.22
$(C_2H_5)_2NC\underline{S}_2$	0.90	C_5H_5N	1.23
$(CH_3)_2S\underline{O}$	0.91	NH_3	1.25
$(NH_2)_2C\underline{O}$	0.92	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	1.28
$CH_3C\underline{O}OH$	0.94	$NH(CH_2CH_2NH_2)_2$	1.29
$C_2H_5\underline{O}H$	0.97	$\underline{N}H_2OH$	1.30
$(CH_3)_2NCH\underline{O}$	0.98		
$C_2O_4^{2-}$	0.99	$\underline{C}N^-$	1.7

如果配位体 X 和 Y 在光谱化学次序中相隔不是很远，则光谱仍然是“O_h”型的。

此外，还有一些因素也能影响 Dq 值，所有这些原因使 Dq 的绝对计算是不可能的，这一参数始终保持着半经验的性质。表 2—17 是常见过渡金属络合物的 $10Dq$ 值。

表 2—17 常见过渡金属络合物的 10Dq 值(cm^{-1})

络合物	10Dq	络合物	10Dq
$[V(C_2O_4)_3]^{3-}$	16500	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8500
$[V(H_2O)_6]^{3+}$	17700	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10800
$[V(H_2O)_6]^{2+}$	12600	$[Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$	11600
$[CrCl_6]^{3-}$	13200	$[MoCl_6]^{3-}$	19200
$Cr[(C_2H_5O)_2PS_2]_3$	14400	$[RhCl_6]^{3-}$	20300
$[CrF_6]^{3-}$	15200	$Rh[(C_2H_5O)PS_2]_3$	22000
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	17400	$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	27000
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	21600	$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$	34100
$[Cr(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$	21900	$[Rh(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$	34600
$Co[(C_2H_5O)_2PS_2]_3$	14200	$[Rh(CN)_6]^{3-}$	45500
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	18200	$[IrCl_6]^{3-}$	25000
$[Co(NH_3)_2]^{3+}$	22900	$Ir[(C_2H_5O)_2PS_2]_3$	26600
$[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$	23200	$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$	41000
$[Co(CN)_6]^{3-}$	33500	$[Ir(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$	41400
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	9300	$[PtCl_6]^{2-}$	29000
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	10100	$[PtBr_6]^{2-}$	24000
$[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$	11000	$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	12600
$[NiBr_6]^{4-}$	7000	$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$	15100
$[NiCl_6]^{4-}$	7300	$[Cu(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$	16400

二、强 场 法

所谓强场就是晶体场的作用大于自由离子中电子的相互作用。

对于八面体场中的多电子 d 组态，电子有可能占有 10 个自旋轨道。如果电子改变自旋状态需要的能量记作 P，称为电子成对能。对于 $\Delta > P$ 和 $\Delta < P$ 两种可能性可以把晶体场区分为弱场（$\Delta < P$）和强场（$\Delta > P$）两种情况。在弱场的情况下，晶体场作用能小于改变电子自旋状态所需的能量，也就是说，晶体场不作用在电子自旋上。强场则相反，晶体场作用能足以改变电子的自旋状态，也就是说，在强场情况下，电子间作用是对于晶体场作用的微扰，因而强场谱项的推求与弱场有不同的方法。其具体步骤如下：

第一步，考虑在配体的电场中，单电子 d 轨道的分裂。

第二步，考虑电子间的相互作用，由强场组态推求谱项。

也可以表示为

$$d^N \xrightarrow[\text{配体场的作用}]{\text{第一步}} t_{2g}^m e_g^n \xrightarrow[\text{电子相互作用}]{\text{第二步}} {}^{2S+1}\Gamma$$

（八面体场）　　（强场组态）　　（晶体场谱项）

对于自由离子，单电子 d 轨道是五重简并的，但在强场中，如八面体配体场，五重简并的 d 轨道就分裂为三重简并的 t_{2g} 轨道和二重简并的 e_g 轨道。现以 O_h 场中 d^2 离子为例，它的两个电子将在 t_{2g} 和 e_g 轨道上重新分布，形成 3 个强场组态：

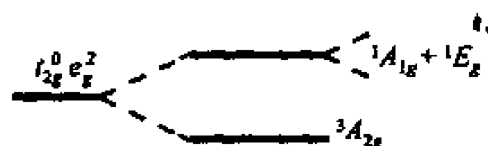
$$t_{2g}^2;\ t_{2g}^1 e_g^1;\ e_g^2$$

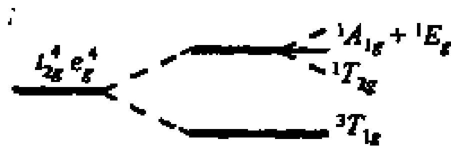
然后由强场组态推求谱项。晶体场谱项是强场组态电子间作用的结果，谱项对称性就是组态的对称性，而组态对称性又

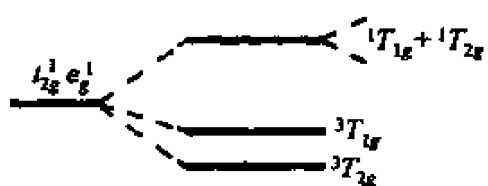
是轨道对称性的直积。对于上述3个组态 t_{2g}^2 和 e_g^2 属于情况5，简并轨道上有两个电子；$t_{2g}^1e_g^1$ 属于情况3，两个电子在两个非简并轨道上。又知两个电子自旋多重性为单重态和三重态，查直积表后，可得

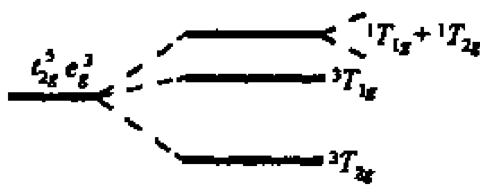
$$t_{2g}^2 \Rightarrow {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g}$$
$$t_{2g}^1e_g^1 \Rightarrow {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$$
$$e_g^2 \Rightarrow {}^1A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^1E_g$$

用类似的方法，可求出 d^8 组态在强场的分裂情况。由 d^2 组态和 d^8 组态推出的强场谱项是一致的，但能级颠倒，详见图2—14和图2—15。











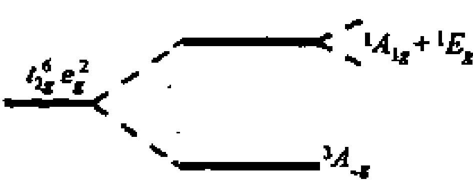


图2—14 d^2 组态强场谱项能级图　图2—15 d^8 组态强场谱项能级图

其它 d^N 组态在强场中的分裂情况，见表2—18。

表2—18 来自 $t_{2g}^m e_g^n$ 强场组态的光谱项

自由离子电子组态	强场组态	光谱项
d^1,d^9	t_{2g}^1;$t_{2g}^5e_g^4$ e_g^1;$t_{2g}^6e_g^3$	$^2T_{2g}$ ^2E_g
d^2,d^8	t_{2g}^2;$t_{2g}^4e_g^4$ $t_{2g}^1e_g^1$;$t_{2g}^5e_g^3$ e_g^2;$t_{2g}^6e_g^2$	$^3T_{1g}$,$^1A_{1g}$,^1E_g,$^1T_{2g}$ $^3T_{1g}$,$^3T_{2g}$,$^1T_{1g}$,$^1T_{2g}$ $^3A_{2g}$,$^1A_{1g}$,^1E_g
d^3,d^7	t_{2g}^3;$t_{2g}^3e_g^4$ $t_{2g}^2e_g^1$;$t_{2g}^4e_g^3$ $t_{2g}^1e_g^2$;$t_{2g}^5e_g^2$ e_g^3;$t_{2g}^6e_g^1$	$^4A_{2g}$,^2E_g,$^2T_{1g}$,$^2T_{2g}$ $^4T_{1g}$,$^4T_{2g}$,$^2A_{1g}$,$^2A_{2g}$,2^2E_g,2^2T_{1g},2^2T_{2g} $^4T_{1g}$,2^2T_{1g},2^2T_{2g} ^2E_g
d^4,d^6	t_{2g}^4;$t_{2g}^2e_g^4$ $t_{2g}^3e_g^1$;$t_{2g}^3e_g^3$ $t_{2g}^2e_g^2$;$t_{2g}^4e_g^2$ $t_{2g}^1e_g^3$;$t_{2g}^5e_g^1$ e_g^4;t_{2g}^6	$^3T_{1g}$,$^1A_{1g}$,^1E_g,$^1T_{2g}$ ^5E_g,$^3A_{1g}$,$^3A_{2g}$,2^3E_g,2^3T_{2g},2^3T_{1g},$^1A_{1g}$, $^1A_{2g}$,^1E_g,2^1T_{1g},2^1T_{2g} $^5T_{2g}$,$^3A_{2g}$,^3E_g,3^3T_{1g},2^3T_{2g},2^1A_{1g},$^1A_{2g}$, 3^1E_g,$^1T_{1g}$,3^1T_{2g} $^3T_{1g}$,$^3T_{2g}$,$^1T_{1g}$,$^1T_{2g}$ $^1A_{1g}$
d^5	t_{2g}^5;$t_{2g}^1e_g^4$ $t_{2g}^4e_g^1$;$t_{2g}^2e_g^3$ $t_{2g}^3e_g^2$	$2T_{2g}$ $^4T_{1g}$,$^4T_{2g}$,$^2A_{1g}$,$^2A_{2g}$,2^2E_g,2^2T_{1g},2^2T_{2g} $^6A_{1g}$,$^4A_{1g}$,$^4A_{2g}$,2^4E_g,$^4T_{1g}$,$^4T_{2g}$,2^2A_{1g}, $^2A_{2g}$,3^2Eg,4^2T_{1g},4^2T_{2g}

三、相 关 图

通过上述分析可知,对于 d^2 组态在八面体场中的分裂情况,用弱场法和强场法推求的晶体场谱项的最终结果是相同的。

之所以需要区分弱场和强场两种情况，是因为这些谱项的能级次序将随场强变化，而且微扰理论要求依次处理强弱不同的相互作用。

相关就是弱场的谱项和强场的谱项相关。如果从弱场的每一谱项画线与强场中对应的谱项相连，这样得到的图就叫相关图，也叫 Orgel 图。

下面以 d^2 组态为例说明如何作相关图。

第一步，用前述方法分别推求 d^2 组态的弱场和强场谱项。

(1) d^2 组态的弱场谱项为：

$$d^2\begin{cases}{}^1S\text{——}{}^1A_{1g}\\ {}^1G\text{——}{}^1T_{1g},{}^1T_{2g},{}^1E_g,{}^1A_{1g}\\ {}^3P\text{——}{}^3T_{1g}\\ {}^1D\text{——}{}^1T_{2g},{}^1E_g\\ {}^3F\text{——}{}^3T_{1g},{}^3T_{2g},{}^3A_{2g}\end{cases}$$

(2) d_2 组态的强场谱项为：

$$d^2\begin{cases}e_g^2\text{——}{}^3A_{2g},{}^1E_g,{}^1A_{1g}\\ t_{2g}^1e_g^1\text{——}{}^3T_{1g},{}^3T_{2g},{}^1T_{1g},{}^1T_{2g}\\ t_{2g}^2\text{——}{}^3T_{1g},{}^1T_{2g},{}^1E_g,{}^1A_{1g}\end{cases}$$

第二步，作相关图。作相关图需遵守下述规则：

(1) 不相交规则，即对称性相同的谱项之间的连线彼此不相交。

(2) 多重性一致规则，即强场中的谱项必须与弱场中具有相同对称性和自旋多重性的谱项相连，而弱场谱项的自旋多重性又与产生此谱项的自由离子谱项的自旋多重性一致。

根据上述规则，就可作出 d^2 组态在 O_h 场中的相关图，详见图 2—16。

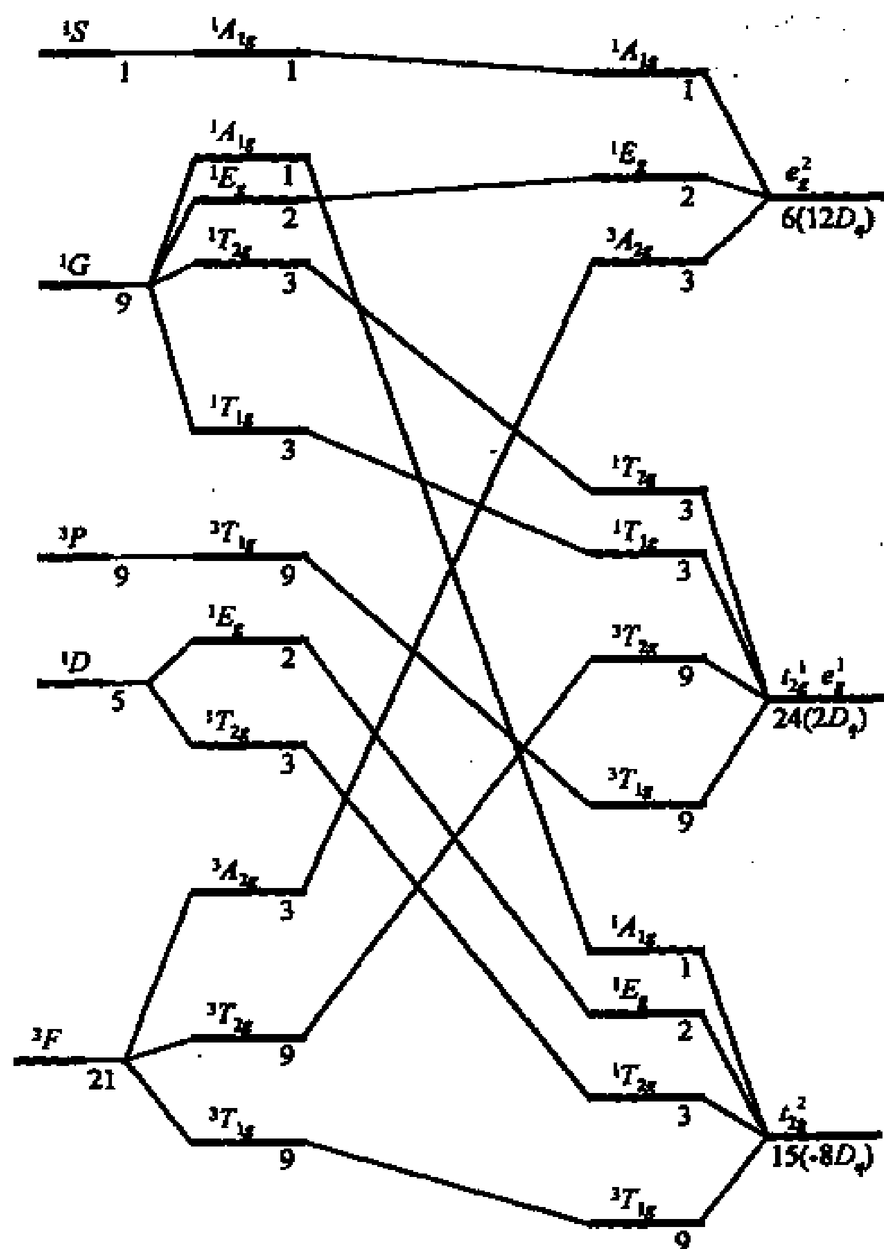


图 2—16 O_h 场中 d^2 组态相关图

四、络合物的电子光谱

1. 配位场光谱

配位场光谱是由络合物中心离子的 d—d 跃迁引起的，位于可见光区，可延伸至近红外光区，吸收光谱的强度较低，一般 ε 为 0.1～100 $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。

本节将按照 d 电子数 $N=1\sim9$ 的次序，介绍 d^N 离子络合物的配位场光谱。

1) d^1 离子

常见的 d^1 离子有 Sc(Ⅱ)，Ti(Ⅲ)，Zr(Ⅲ)，Hf(Ⅲ)，V(Ⅳ)，Nb(Ⅳ)，Ta(Ⅳ)，Cr(Ⅴ)，Mo(Ⅴ)，W(Ⅴ)，研究较多的有 Ti(Ⅲ)和 V(Ⅳ)。它们的自由离子基态谱项为 ^2D，在八面体场中的基态谱项为 $^2T_{2g}$，激发态谱项为 ^2E_g。

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 络离子是具有 d^1 组态金属离子的一个典型例子，也是历史上第一个得到解释的分裂能级间的晶体场跃迁，在 H_2O 的八面体配位场中，$T_{2g}\rightarrow E_g$ 的激发能相当于Δ，因此在 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 络离子中原属于 Ti^{3+} 离子唯一的那个 d 电子要从基态谱项 T_{2g}跃迁到激发态谱项 E_g，就要吸收 Δ 能量，这里 $\Delta=$ 242.67kJ，换算成波长即为 490nm(20400cm^{-1})。

由图 2—17 可见，$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 电子光谱的最大吸收波长恰为 490nm，$\varepsilon=6$ $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$，这是由 $^2T_{2g}\rightarrow{}^2E_g$ 跃迁引起，因自旋允许，轨道禁阻，所以谱带强度不能太强。大多数六配位的 Ti(Ⅲ)络合物都在这一波长附近显示吸收峰。

三角双锥 TiX_3L_2 型（X = Cl，Br；L = 胺）五配位络合物的$^2E'\rightarrow{}^2A_1'$跃迁在 14100～15900cm^{-1}范围。四面体$[TiCl_4]^-$ 络离子的吸收峰位于 6000～8000cm^{-1}范围。Ti(Ⅲ)与草酸根形成的七配位和八配位络合物，在 9300～10500 及 12500cm^{-1}附近可观察到 d—d 跃迁谱带。

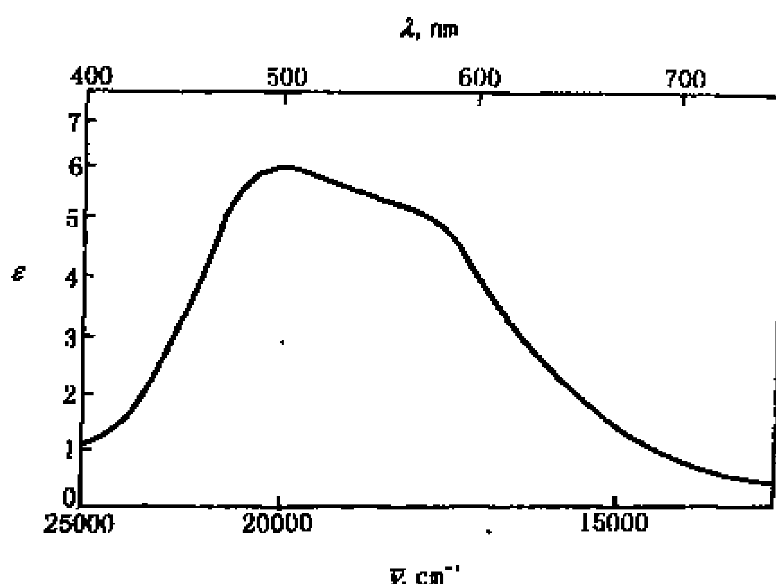


图 2—17 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 的电子吸收光谱

简单 V(Ⅳ)离子的六配位络合物的电子光谱与 Ti(Ⅲ)的类似物相似，但因金属有更高氧化态，更易观察到低能的电荷迁移跃迁。

2) d^2 离子

常见的 d^2 离子有 Ti(Ⅱ)，V(Ⅲ)，Cr(Ⅳ)，Mo(Ⅳ)，W(Ⅳ)，Mn(Ⅴ)，Tc(Ⅴ)，Re(Ⅴ)，Fe(Ⅵ)，Ru(Ⅵ)和 Os(Ⅵ)，研究较多的是 V(Ⅲ)。大多数第一过渡系的 d^2 自由离子基态谱项为 ^3F。

在八面体配位场中，基态谱项是 $^3T_{1g}(F)$。预期的跃迁有 3 个：

$$^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$$
$$^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$$
$$^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$$

在四面体配位场中，基态谱项是 $^3A_2(F)$，预期的 3 个跃迁为：

$$^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$$
$$^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$$
$$^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(F)$$

图 2—18 是$[V(H_2O)_6]^{3+}$和$[VF_6]^{3-}$络离子的电子光谱，图 2—19 是 d^2 组态在 O_h 场中的谱项能级图，谱图解析见表 2—19。

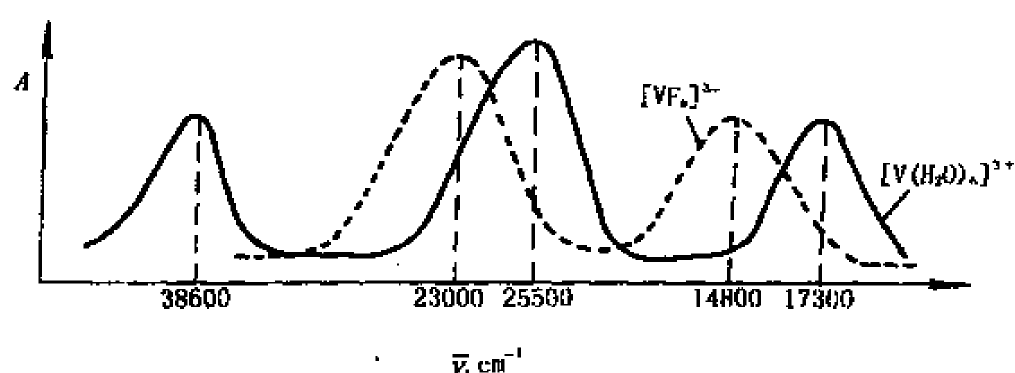


图 2—18 $[V(H_2O)_6]^{3+}$和$[VF_6]^{3-}$的电子吸收光谱

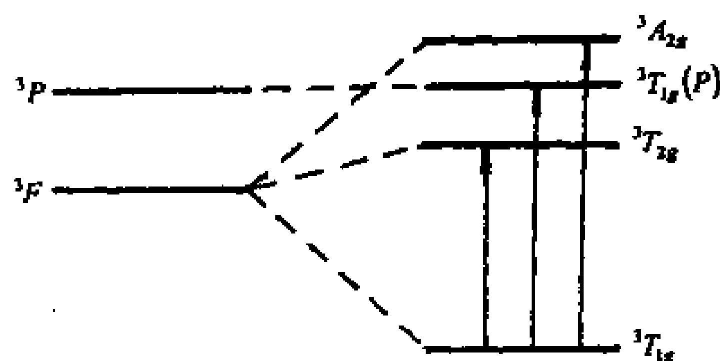


图 2—19 d^2 组态在 O_h 场中的谱项能级图

表 2—19 谱图解析

预期的跃迁	能级间差值	吸收峰位置	
		$[V(H_2O)_6]^{3+}$	$[VF_6]^{3-}$
${}^3T_{1g}(F)\to{}^3T_{2g}(F)$	$0.2\Delta-(-0.6\Delta)=0.8\Delta$	17300cm^{-1} (578nm)	14800cm^{-1} (676nm)
${}^3T_{1g}(F)\to{}^3T_{1g}(P)$		25500cm^{-1} (392nm)	23000cm^{-1} (435nm)
${}^3T_{1g}(F)\to{}^3A_{2g}(F)$	$1.2\Delta-(-0.6\Delta)=1.8\Delta$	38600cm^{-1} (259nm)	

由表 2—19 提供的数据,还可计算出 V^{3+} 在 H_2O 配体场和 F^- 配体场的场强参数 Δ。

V^{3+} 在 H_2O 配体场中:

$0.8\Delta=17300cm^{-1}$, $\Delta=21625cm^{-1}$,

$1.8\Delta=38600cm^{-1}$, $\Delta=21444cm^{-1}$。

取两者的平均值,$\Delta=(21625+21444)/2=21534(cm^{-1})$,与理论值 21500cm^{-1}基本吻合。

V^{3+} 在 F^- 配体场中:

$0.8\Delta=14800cm^{-1}$, $\Delta=18500cm^{-1}$,与理论值 19350cm^{-1}基本相符。

五配位的 V(Ⅲ)络合物有三角双锥构型。基态${}^3A_2'$向${}^3A_1''$,${}^3A_2''$和 ${}^3E''$的跃迁能都低于 10000cm^{-1},位于近红外光区;向${}^1E'$,${}^3E'$和${}^3A_2'(P)$的跃迁位于可见光区,但谱带的归属尚未完全确定。

四配位的 V(Ⅲ)不形成四方平面络合物,畸变四面体的 $[VCl_4]^-$ 离子的 ${}^3A_2\to{}^3T_2$ 跃迁形成一个包含三条谱带的阶列,位置为 8000,9500 和 10500cm^{-1}。在 15000cm^{-1}处的谱带可归属

为 $^3A_2 \to {}^3T_1$ 的跃迁。

3) d^3 离子

常见的 d^3 离子有 V(Ⅱ), Cr(Ⅲ), Mo(Ⅲ), W(Ⅲ), Mn(Ⅳ), Tc(Ⅳ), Re(Ⅳ), Fe(Ⅴ), Ru(Ⅴ), Os(Ⅴ), Rh(Ⅵ)和 Ir(Ⅵ),研究较多的是 Cr(Ⅲ)。d^3 自由离子基态谱项是 ^4F。

在六配位的 O_h 场中,基态谱项为 $^4A_{2g}$, 3 个自旋允许的跃迁为

$$^4A_{2g} \to {}^4T_{2g}(=\Delta)$$

$$^4A_{2g} \to {}^4T_{1g}(F)$$

$$^4A_{2g} \to {}^4T_{1g}(P)$$

为数不多的四面体 d^3 络合物,其自旋允许的 3 个跃迁为

$$^4T_1 \to {}^4T_2$$

$$^4T_1 \to {}^4A_2$$

$$^4T_1 \to {}^4T_1(P)$$

Cr(Ⅲ)络合物几乎全是六配位的。图 2—20 和图 2—21 分别是$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 和$[Cr(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$ 的电子光谱,图 2—22 是 Cr^{3+} 在 O_h 场中的谱项能级图,谱图解析见表2—20。

表 2—20 谱图解析

跃迁 \ 络合物	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$[Cr(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$
$^4A_{2g} \to {}^4T_{2g}$	17400cm^{-1}	22000cm^{-1}
$^4A_{2g} \to {}^4T_{1g}(F)$	24700cm^{-1}	28000cm^{-1}
$^4A_{2g} \to {}^4T_{1g}(P)$	37000cm^{-1}	
J	~15000cm^{-1}	14930, 15100cm^{-1}

谱带 J 极窄，一般位于 13000～16000cm^{-1}范围内，它是由 $^4A_{2g}\rightarrow{}^2E_g(G)$，$^2T_{2g}(G)$跃迁产生，这是在不同自旋多重性谱项之间的电子跃迁，由于自旋和轨道都禁阻，故谱带强度低，ε 约为 0.1L·mol^{-1}·cm^{-1}

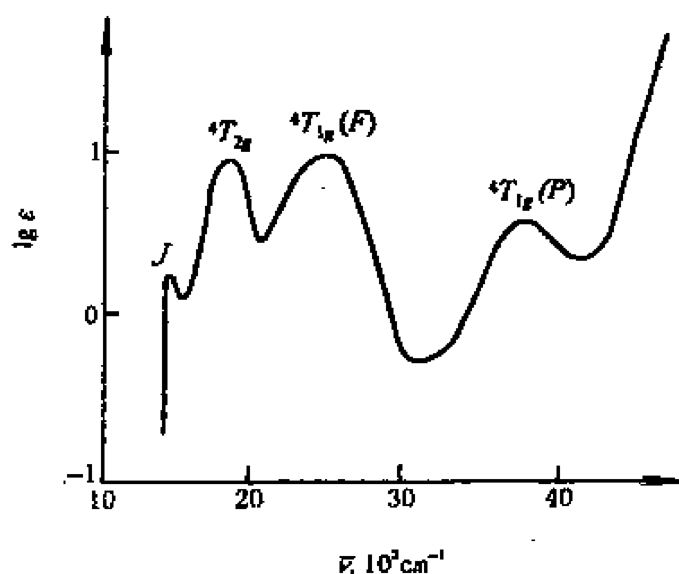


图 2—20 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 的电子光谱

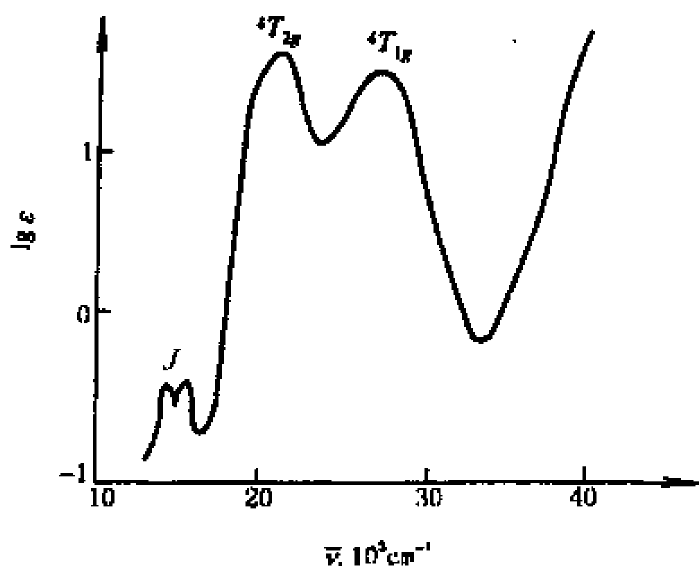


图 2—21 $[Cr(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$ 的电子光谱

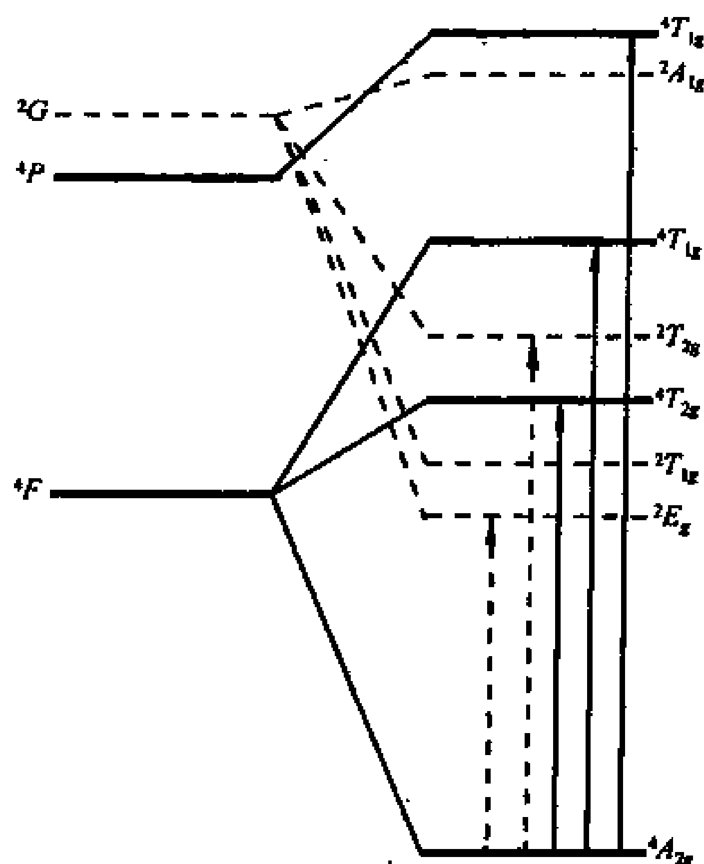


图 2—22 Cr^{3+} 在 O_h 场的谱项能级图

4) d^4 离子

常见的 d^4 离子有 Cr(Ⅱ),Mo(Ⅱ),W(Ⅱ),Mn(Ⅲ),Tc(Ⅲ),Re(Ⅲ),Fe(Ⅳ),Ru(Ⅳ),Os(Ⅳ)和 Pt(Ⅵ),研究较多的有 Mn(Ⅲ)和 Cr(Ⅱ)。

图 2—23 是 d^4 组态在 O_h 场中的 Orgel 图。由图 2—23 可见,在弱场中,d^4 组态的基态谱项为 ^5E_g,自旋允许的跃迁为 $^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$。在强场中,$d^4$ 组态的基态谱项为 $^3T_{1g}$,最低的自旋允许跃迁是 $^3T_{1g} \rightarrow {}^3E_g$。例如$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$络离子在 500nm 附近的一个宽吸收峰,就是由自旋允许的 $^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$跃迁产生。

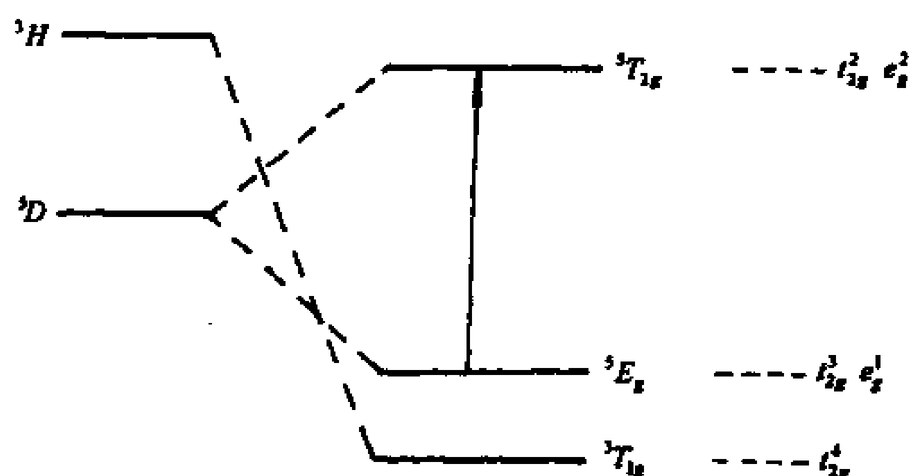


图 2—23　d^4 组态在 O_h 场中的 Orgel 图

5) d^5 离子

常见的 d^5 离子有 Cr(Ⅰ),Mn(Ⅱ),Re(Ⅱ),Fe(Ⅲ),Ru(Ⅲ),Os(Ⅲ),Co(Ⅳ),Rh(Ⅳ)和 Ir(Ⅳ),其中研究较多的是 Mn(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)。在弱配位场中,自由离子的基态谱项是 ^6S,由于不存在别的自旋六重态谱项,所以其全部跃迁必定都是自旋禁阻和轨道禁阻的,因而峰强是极弱的。

图 2—24 是$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 的电子光谱,图 2—25 是 Mn(Ⅱ)在 O_h 场中的谱项能级图,谱图解析见表 2—21。

表 2—21　谱 图 解 析

序号	跃迁种类	跃迁允许程度	吸收峰位置 cm^{-1}	ε_{max} $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$
1	$^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{1g}$	自旋禁阻,轨道禁阻	18800	0.019
2	$^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{2g}$	自旋禁阻,轨道禁阻	23000	0.01
3	$^6A_{1g}\rightarrow{}^4E_g$	自旋禁阻,轨道禁阻	24900	0.038
4	$^6A_{1g}\rightarrow{}^4A_{1g}$	自旋禁阻,轨道禁阻	25150	0.018
5	$^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{2g}(D)$	自旋禁阻,轨道禁阻	28000	0.017
6	$^6A_{1g}\rightarrow{}^4E_g(D)$	自旋禁阻,轨道禁阻	29700	0.016

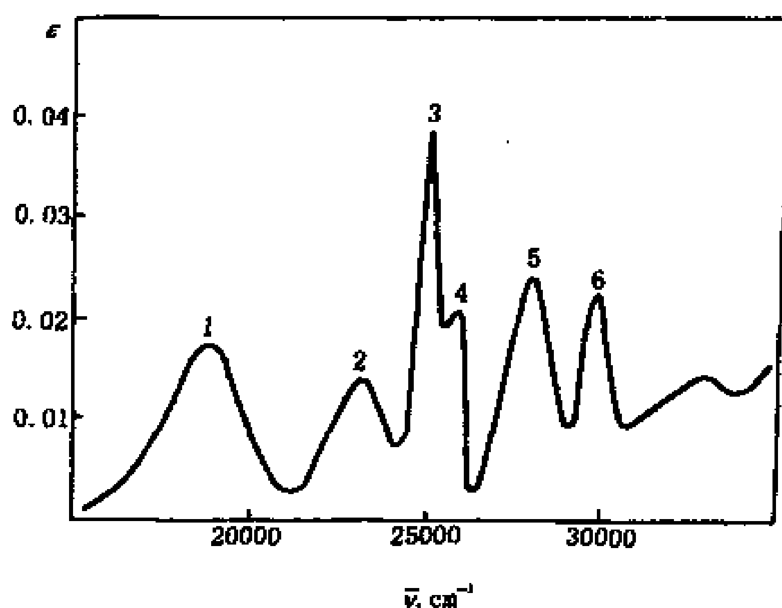


图 2—24 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 的电子光谱

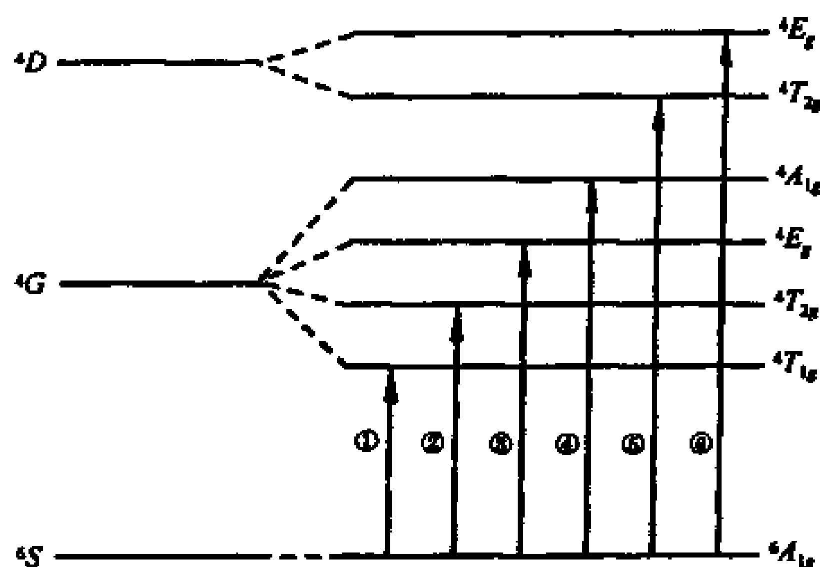


图 2—25 Mn(Ⅱ)在 O_h 场中的谱项能级

从$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$络离子的电子光谱上可以看出两个特点：一个是吸收峰多，这是由基态谱项的自旋多重性是六重态所致；另一个是吸收峰比较尖锐，这是由于自旋禁阻的缘故，通常是自

旋允许的谱带较宽，自旋禁阻的谱带较窄。

络合物配位场光谱中的自旋禁阻谱带称为互组合谱带。d^5组态高自旋络合物（弱场）的 $d-d$ 光谱是纯互组合光谱，在其它组态络合物的光谱中，互组合谱带也是常见的。例如，$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 光谱中 15000cm^{-1} 附近的小峰就是一个互组合谱带（图 2—20）。

图 2—26 是 $[(HEDTA)Fe-O-Fe(HEDTA)]^{2-}$ 络离子的电子光谱（HEDTA 是乙二胺四乙酸一氢根的简写）。

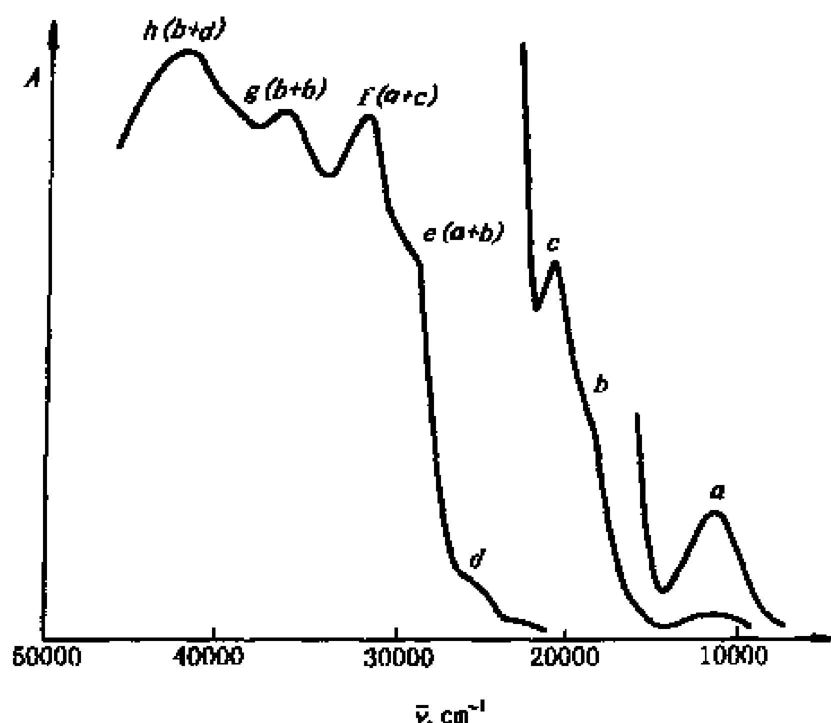
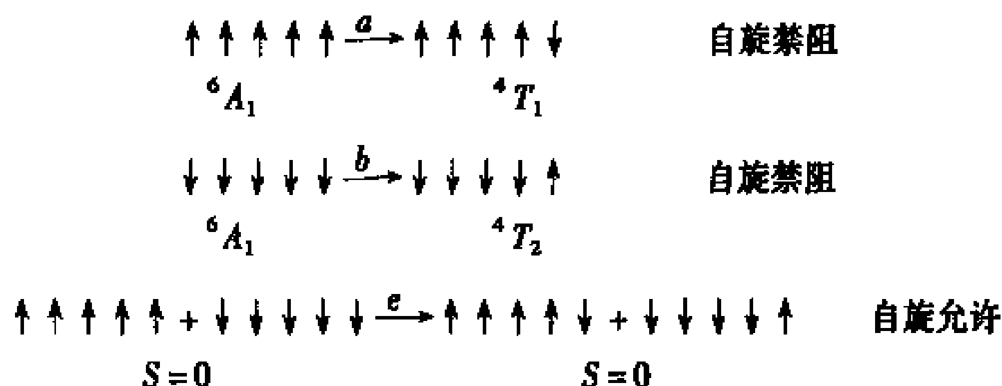


图 2—26 $[(HEDTA)Fe-O-Fe(HEDTA)]^{2-}$ 的电子光谱

从图 2—26 可见，在长波区有几个弱的六重态→四重态的互组合带，说明高自旋的 Fe(Ⅲ)大致处在一个八面体环境中。但在短波区可以观察到多个强带（$\varepsilon \approx 10^3$），这些强带不是荷移光谱，也不能在单个 Fe(Ⅲ)离子的基础上得到解释。从表 2—22 可见，这些强带的能量都等于互组合谱带能量之和。可以设

想，虽然单个 Fe(Ⅲ)离子的 $d-d$ 跃迁是自旋禁阻的，但是如果两个 Fe(Ⅲ)离子同时得到激发，则跃迁就可能是自旋允许的。例如，谱带 e 可以解释为一个 Fe(Ⅲ)发生 a 跃迁，另一个 Fe(Ⅲ)发生 b 跃迁：



其结果是，a 和 b 都是自旋禁阻的弱带，而 e 是自旋允许的强带。这类跃迁可以称为同时成对激发。

表 2—22 [(HEDTA)Fe]$_2$O^{2-} 的光谱数据

谱带	ν_{max}, cm^{-1}	归属
a	11200	$^6A_1 \to {}^4T_1$
b	18200	$^6A_1 \to {}^4T_2$
c	21000	$^6A_1 \to {}^4A_1, {}^6A_1 \to {}^4E$
d	24400	$^6A_1 \to {}^4T_2$
e	29200	$a+b=29400$
f	32500	$a+c=32200$
g	36800	$b+b=36400$
h	42600	$b+d=42600$

6) d^6 离子

常见的 d^6 离子有 Fe(Ⅱ),Ru(Ⅱ),Os(Ⅱ),Co(Ⅲ),Rh(Ⅲ),Ir(Ⅲ),Ni(Ⅳ),Pd(Ⅳ)和Pt(Ⅳ),研究较多的是Fe(Ⅱ)和Co(Ⅲ)。

原子基态谱项是 ^5D,八面体弱配位场络合物基态谱项是 $^5T_{2g}$,八面体强配位场络合物基态谱项是 $^1A_{1g}$。在弱场情况下,只有一个自旋允许跃迁 $^5T_{2g}\rightarrow{}^5E_g$,一般将因 Jahn — Teller 畸变而分裂。在强场情况下,有两个自旋允许跃迁 $^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{1g}$ 和 $^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{2g}$,同时可能有多个向自旋三重态的自旋禁阻跃迁。

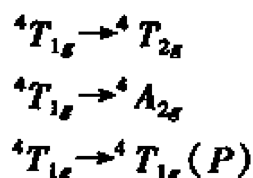
由实验可知,六配位的 Fe(Ⅱ)弱场络合物的电子光谱都显示一个宽的吸收,它或者分裂为二,或者有确定的肩峰。六配位的 Fe(Ⅱ)强场络合物由 $^1A_{1g}$ 向 $^1T_{1g}$ 和 $^1T_{2g}$ 的两个跃迁所产生的吸收峰常常都能观察到(有时为荷移光谱掩盖),弱的向自旋三重态的低能弱迁有时也能观察到。

三角双锥五配位 Fe(Ⅱ)的弱场络合物一般在近红外光区有两个吸收峰,这是由 $^5E''\rightarrow{}^5E'$ 和 $^5E''\rightarrow{}^5A_1''$ 跃迁产生。四方平面 Fe(Ⅱ)弱场络合物的基态谱项为 $^5A_{1g}$,激发态谱项为 $^5E_g<{}^5B_{2g}<{}^5B_{1g}$,通常能在 8000cm^{-1} 和 20000cm^{-1} 附近观察到由 $^5A_{1g}$ 向 $^5B_{2g}$ 和 $^5B_{1g}$ 的两个跃迁,而向 ^5E_g 跃迁的最低能谱带观察不到。四面体 Fe(Ⅱ)弱场络合物在 3000 ~ 7000cm^{-1} 处有一个自旋允许跃迁 $^5E\rightarrow{}^5T_2$,由于谱项 $^5T_2$ 的分裂,常有多重结构。

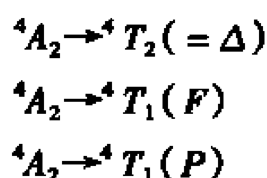
7) d^7 离子

常见的 d^7 离子有 Co(Ⅱ),Rh(Ⅱ),Ni(Ⅲ),Pd(Ⅲ)和 Pt(Ⅲ),研究较多的是 Co(Ⅱ)。

d^7 自由离子的基态谱项是 ^4F,六配位的弱场络合物的基态谱项是 $^4T_{1g}$,其 3 个自旋允许的跃迁为:



四面体弱场络合物的基态谱项是 $^4A_2$，3 个自旋允许的跃迁为：



上述两类络合物都有可观察的自旋禁阻跃迁，这些跃迁通常通过旋轨偶合增大强度。

六配位的 Co(Ⅱ)弱场络合物一般可观察到两个主要吸收峰。一个位于 8000～10000cm^{-1}范围，ε 为 1～10L·mol^{-1}·cm^{-1}，由 $^4T_{1g}\to{}^4T_{2g}$跃迁产生。另一个位于可见光区 20000cm^{-1}附近，ε 为 5～20L·mol^{-1}·cm^{-1}，常呈多重峰，归属为 $^4T_{1g}(F)\to{}^4T_{1g}(P)$跃迁。产生多重峰的原因有多种，但主要是由四重态向二重态的自旋禁阻跃迁引起，此外还有旋轨偶合和 Jahn－Teller 畸变等，要作完全分析是极难的。由 $^4T_{1g}\to{}^4A_{2g}$的跃迁极弱，常表现为肩峰。

图 2—27 是$[Co(H_2O)_6]^{2+}$和$[CoCl_4]^{2-}$的电子光谱，图 2—28 是 Co(Ⅱ)在八面体场(O_h)和四面体场(T_d)的谱项能级示意图。

(1)对八面体络合物$[Co(H_2O)_6]^{2+}$而言：

① $^4T_{1g}(F)\to{}^4T_{2g}(F)$的跃迁能很小，吸收峰位于红外光区。

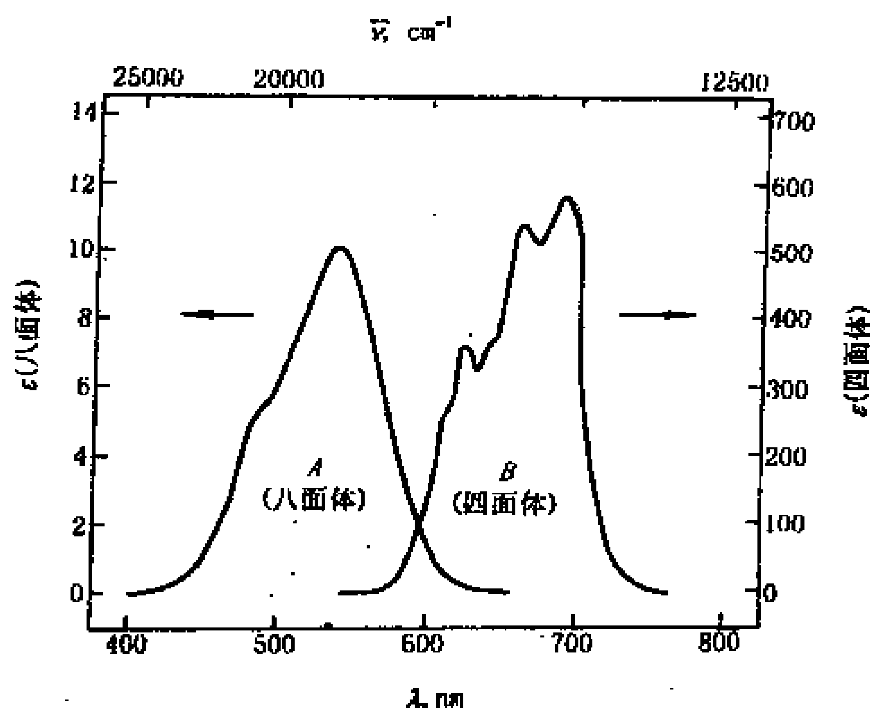


图 2—27 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$(曲线 A)和$[CoCl_4]^{2-}$(曲线 B)的电子光谱。摩尔吸光系数左边适用于曲线 A,右边适用于曲线 B

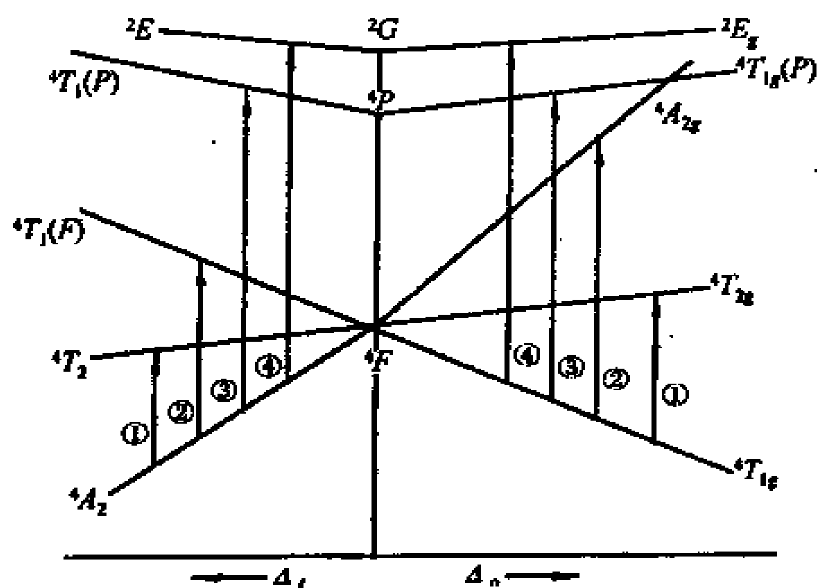


图 2—28 d^7 离子在四面体和八面体配位场中的谱项能级图

② $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$与$^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$，因两者跃迁能很接近，故形成一个宽峰，$\nu_{max} = 18500\text{cm}^{-1}$，$\varepsilon_{max} \approx 10\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$。

③ $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^2E_g(G)$跃迁，产生自旋禁阻的互组合谱带，表现为图2—27中A曲线上的小肩峰。

(2) 对四面体络合物$[CoCl_4]^{2-}$而言：

① $^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$的跃迁能低，吸收峰位于红外光区。

② $^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$跃迁，吸收峰位于$5800\text{cm}^{-1}$处。

③ $^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$跃迁，吸收峰位于$15000\text{cm}^{-1}$处，$\varepsilon_{max} \approx 600\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$。

④ $^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$为自旋禁阻跃迁，表现为图2—27中$B$曲线上的小肩峰。

比较$[Co(H_2O)_6]^{2+}$和$[CoCl_4]^{2-}$的电子光谱，可发现：

(1) 四面体络合物吸收峰的波长大于八面体络合物吸收峰波长。这是因为中心离子在T_d场的分裂能(即场强参数Δ)比在O_h场的分裂能小，因此前者跃迁所需能量就比后者小。

(2) 四面体络合物吸收峰的强度大于八面体络合物吸收峰强度。这是因为O_h场有对称中心，属于$g-g$跃迁，轨道禁阻，自旋允许；而T_d场无对称中心，是轨道允许，自旋也允许的跃迁，故前者的吸收峰强度大于后者。

低对称Co(Ⅱ)络合物的光谱解释常因基态对称性的难以确定而复杂化，已查明具有D_3对称性的$[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$的基态谱项为$^4A_2$，$10400\text{cm}^{-1}$，$10500\text{cm}^{-1}$，$21100\text{cm}^{-1}$和$21800\text{cm}^{-1}$处的四个吸收峰依次由$^4A_2(P) \rightarrow {}^4E(P)$，$^4A_2(P) \rightarrow {}^4A_1(F)$，$^4A_2(P) \rightarrow {}^4E(F)$，$^4A_2(P) \rightarrow {}^4A_2(F)$跃迁产生。

四配位的Co（Ⅱ）络合物有四面体、畸变四面体及四方平面构型，四面体及畸变四面体络合物常呈深蓝色或绿色。在

近红外光区的 $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$（$F$）跃迁，强度一般为 10 ~ 10^2 L · mol^{-1} · cm^{-1}。可见光区的 $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$（$P$）跃迁，强度常为 10^2 ~ 10^3 L · mol^{-1} · cm^{-1}。

8）d^8离子

常见的 d^8离子有 Co（Ⅰ），Ni（Ⅱ），Pd（Ⅱ），Pt（Ⅱ），Cu（Ⅲ），Ag（Ⅲ）和 Au（Ⅲ），其中研究较多的是 Ni（Ⅱ），其次是 Pd（Ⅱ），Pt（Ⅱ）和 Au（Ⅲ）。原子基态谱项是 ^3F。八面体场基态谱项是 $^3A_{2g}$。3 个自旋允许的跃迁为

$$^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$$
$$^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$$
$$^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$$

图 2—29 是$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$和$[Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$的电子光谱，图 2—30 是其谱项能级示意图，谱图解析见表2—23。

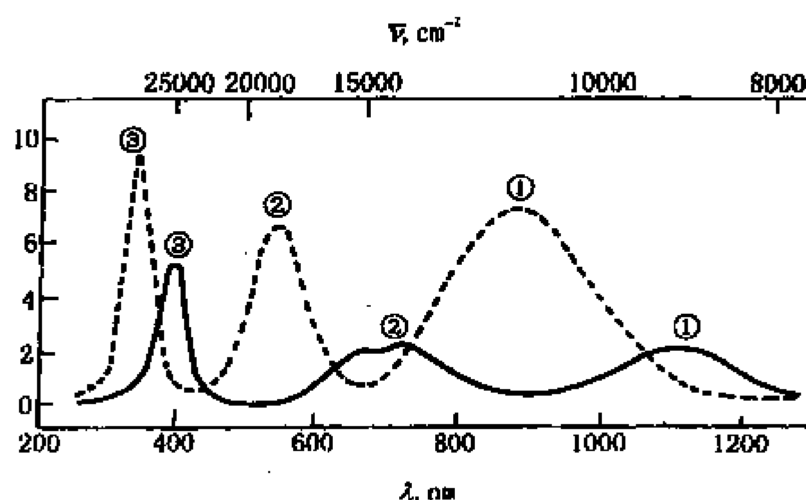


图 2—29　$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$和$[Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$的电子光谱

– – $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$；··· – $[Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$

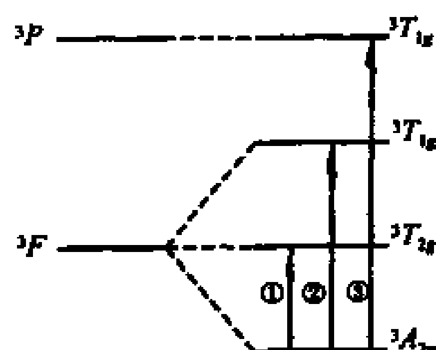


图 2—30 d^8 离子在 O_h 场的谱项能级图

表 2—23 谱图解析

自旋允许、轨道禁阻的三个跃迁	吸收峰位置，cm^{-1}		ε_{max}，$L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$	
	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$[Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$[Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$
$^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{2g}$	8500	11200	~2	~7.2
$^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}(F)$	13800	18350	~2.3	~6.5
$^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}(P)$	25300	29000	~5	~9.8

图 2—29 中$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$吸收曲线②处出现双峰的原因可归于 $^3A_{2g}\rightarrow{}^1E_g$ 的自旋禁阻跃迁，谱项 ^1E_g 十分接近谱项 $^3T_{1g}(F)$，因旋轨偶合发生的混合使自旋禁阻跃迁从自旋允许跃迁获得强度，因而观察到双峰谱带。

四配位的四面体 Ni(Ⅱ)络合物光谱在谱带强度和位置上与 Co(Ⅱ)相似。3 个自旋允许的跃迁为 $^3T_1(F)\rightarrow{}^3A_2(F)$，$^3T_1(F)\rightarrow{}^3T_2(F)$，$^3T_1(F)\rightarrow{}^3T_1(P)$。可见光区的谱带 $^3T_1(F)\rightarrow{}^3T_1(P)$显示多重结构，$\varepsilon\approx10^2\sim10^3L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$，比 Co(Ⅱ)

略弱些。在自旋允许谱带间常观察到自旋禁阻谱带。

9) d^9 离子

常见的 d^9 离子有 Ni(Ⅰ),Cu(Ⅱ),Ag(Ⅱ)和 Au(Ⅱ),研究较多的是 Cu(Ⅱ),在强场中以四配位或六配位的 D_{4h} 构型占优势,而在弱场中几乎任何构型都可以,全部跃迁都发生在 ^2D 谱项内,都是自旋允许的。

图 2—31 是$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$和$[Cu(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{2+}$的电子光谱。Cu(Ⅱ)自由离子基态谱项是 ^2D,在 6 个 H_2O 配位的 O_h 场中,基态谱项是 ^2E_g,激发态谱项是 $^2T_{2g}$,跃迁为自旋允许、轨道禁阻的 $^2E_g \to ^2T_{2g}$。

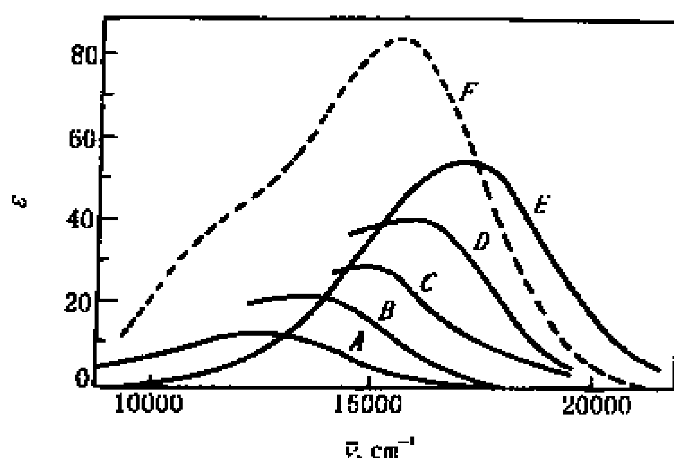


图 2—31 $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (*A*)和 25℃时在 2mol·L^{-1} 硝酸铵的氨溶液中,$[Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$ (*B*),$[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$ (*C*),$[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$ (*D*),$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ (*E*)和$[Cu(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ (*F*)的电子光谱

从图 2—31 可见,$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ 最大吸收峰位于 12500cm^{-1} 附近,而$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ 的最大吸收峰位于 16700cm^{-1} 附近,这是因为 NH_3 提供了一个比 H_2O 强的配位场,引起谱峰兰

移。从图 2—31 中还可以看到 F 曲线的吸收峰随着络离子中 NH_3 的数目增加到 5 而向相反方向移动，这是由于 Cu(Ⅱ)与第 5 个 NH_3 分子结合较弱所致。

2. *荷移光谱*

根据分子轨道理论，电子可以从定域在中心离子(具有 d 特征)的状态跃迁到实际上具有配体特征的状态，或反之，这种跃迁叫作电荷迁移跃迁，由这种跃迁产生的光谱称为荷移光谱。

过渡金属络合物的荷移光谱主要出现在紫外光区，也有些出现在可见光区。吸收强度通常比配位场光谱大 100 ~ 1000 倍，ε 值常达 $10^4 \sim 10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$，振子强度为 10^{-1} 数量级。几乎所有观察到的荷移跃迁都是自旋允许和轨道允许的。

金属—配位体间的荷移光谱有两种：一种是配体对金属的荷移光谱，产生于 L→M 跃迁；另一种是金属对配体的荷移光谱，产生于 M→L 跃迁。

1) 配体对金属的荷移光谱(L→M 跃迁)

电子从配体特征的状态跃迁至中心金属离子的状态，这种跃迁称为 L→M 跃迁或还原跃迁，所产生的谱带称为金属还原谱带，简称 LMCT 谱带。

八面体 MX_6 络合物的 L→M 跃迁有下述 3 种不同情况，图 2—32 中所示为大大简化了的单电子谱项系统，对应于 LMCT 谱带可能的电子跃迁用箭头表示。

第一种情况：MX_6 络合物中的每个配体 X 都有一对孤对电子，有形成 σ 键的能力，成键后这 6 对孤对电子占有仍保持配位体特征的 6 个 σ 轨道，结果可能发生 $\sigma \rightarrow t_{2g}$，$\sigma \rightarrow e_g$ 跃迁的 LMCT 谱带。属于这种类型配位体，常见的有 NH_3，SO_3^{2-} 和 CH_3^- 等。

第二种情况：MX_6 络合物中的每个配体 X 都有 3 对孤对电子，在中心离子 M 的影响下，它们分成两对形成 π 键，一对形成

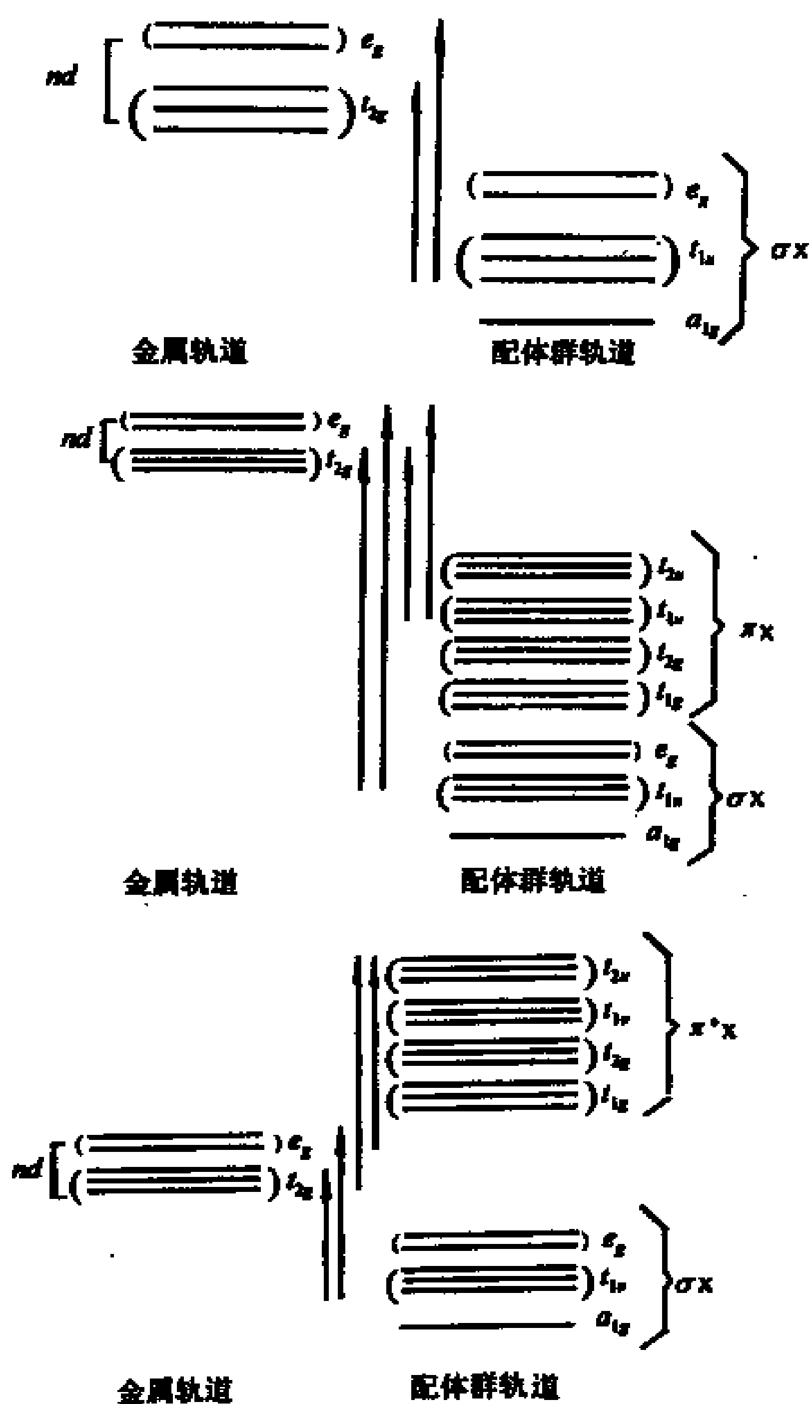


图 2—32 MX_6 络合物的 L→M 跃迁

(a)第一种情况;(b)第二种情况;(c)第三种情况

σ 键,前者状态的能量高于后者。成键后的 σ 和 π 轨道由这 18 对电子占有,这里的 σ 和 π 轨道仍保持配位体特征。结果可能发生 $\sigma \rightarrow t_{2g}$,$\sigma \rightarrow e_g$,$\pi \rightarrow t_{2g}$ 和 $\pi \rightarrow e_g$ 跃迁的 LMCT 谱带。属于这种类型的配位体有 F^-,Cl^-,Br^- 和 O^{2-} 等。

第三种情况:配位体 X 有空的反键的 π^* 轨道,其能量低于金属的外层轨道,从而有可能发生 M → L 的反馈作用。这样的络合物,除有可能发生 $\sigma \rightarrow t_{2g}$ 和 $\sigma \rightarrow e_g$ 跃迁的 LMCT 谱带外,还有可能发生 $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ 和 $e_g \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 MLCT 谱带。属于这种类型的配位体有 CO,R_3P,R_3As,乙酰丙酮,吡啶,联吡啶,二氮菲,CN^- 等。

由上述 3 种情况可知,一般的荷移光谱都不止一个峰。

表 2—24 给出了某些六卤络合物中 L→M 跃迁的谱峰数目、谱峰位置和强度。

2) 金属对配体的荷移光谱(M→L 跃迁)

电子从中心金属离子的状态跃迁至配体特征的状态,这种跃迁称为 M→L 跃迁或氧化跃迁,所产生的谱带为金属氧化谱带,简称 MLCT 谱带。

产生 M→L 跃迁的条件:

(1)金属容易被氧化,或具有充满电子的 d 轨道。例如 Ti(Ⅲ),V(Ⅲ),Fe(Ⅱ),Cu(Ⅰ)和 Co(Ⅲ)等。

(2)配体容易被还原,具有低能级的空轨道,可接受从金属荷移来的电子。例如吡啶,联吡啶、二氮菲,CO 和 CN^- 等。

图 2—33 是 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 的电子光谱。图中有 3 个吸收峰,一个位于 206nm 处,峰强很大,属于荷移光谱;另两个位于 312 和 260nm 处,峰强较小,属于配位场光谱。下面分两步进行解析。

第一步,解析配位场光谱。Co(Ⅲ)属于 d^6 组态,CN^- 是强配体场,按强场法处理。Co(Ⅲ)强场基态电子组态为 $t_{2g}^6 e_g^0$,基

表 2—24　某些六卤络合物的 LMCT 光谱数据

电子组态 d^N	络合物	LMCT 谱峰位置($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1})		ε_{max} $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
$4d^4$	$[RuCl_6]^{2-}$	ν_1 组	17000 ~ 24500	650 ~ 3000
		ν_2 组	36000 ~ 41000	12000 ~ 18000
		ν_4 组		
$4d^5$	$[RuCl_6]^{3-}$	ν_1 组	25500 ~ 32500	600 ~ 2100
		ν_2 组	43600	16000
		ν_4 组		
$5d^4$	$[OsCl_6]^{2-}$	ν_1 组	24000 ~ 30000	1000 ~ 8000
		ν_2 组	47000	20000
		ν_4 组		
	$[OsBr_6]^{2-}$	ν_1 组	17000 ~ 25000	1600 ~ 7500
		ν_2 组	35000 ~ 41000	10000 ~ 15000
		ν_4 组		
	$[OsI_6]^{2-}$	ν_1 组	11500 ~ 18500	2500 ~ 6000
		ν_2 组	27000 ~ 35500	8000 ~ 9200
		ν_4 组	44600	41000
$5d^6$	$[PtBr_6]^{2-}$	ν 组		
		ν_2 组	27000 ~ 33000	7000 ~ 18000
		ν_4 组	44200	70000
	$[PtI_6]^{2-}$	ν_1 组		
		νZ_2 组	20000 ~ 30000	8000 ~ 13000
		ν_4 组	40000 ~ 43500	40000 ~ 60000

态谱项为 $^1A_{1g}$；强场激发态电子组态为 $t_{2g}^5e_g^1$，激发态谱项为 $^1T_{1g}$，$^1T_{2g}$，$^3T_{1g}$和$^3T_{2g}$。自旋允许的跃迁为 $^1A_{1g}\to{}^1T_{1g}$，谱峰位于 312nm 处，$\varepsilon = 129 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$；$^1A_{1g}\to{}^1T_{2g}$，谱峰位于 260nm 处，$\varepsilon = 120 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 。由于轨道禁阻，故峰强较弱。

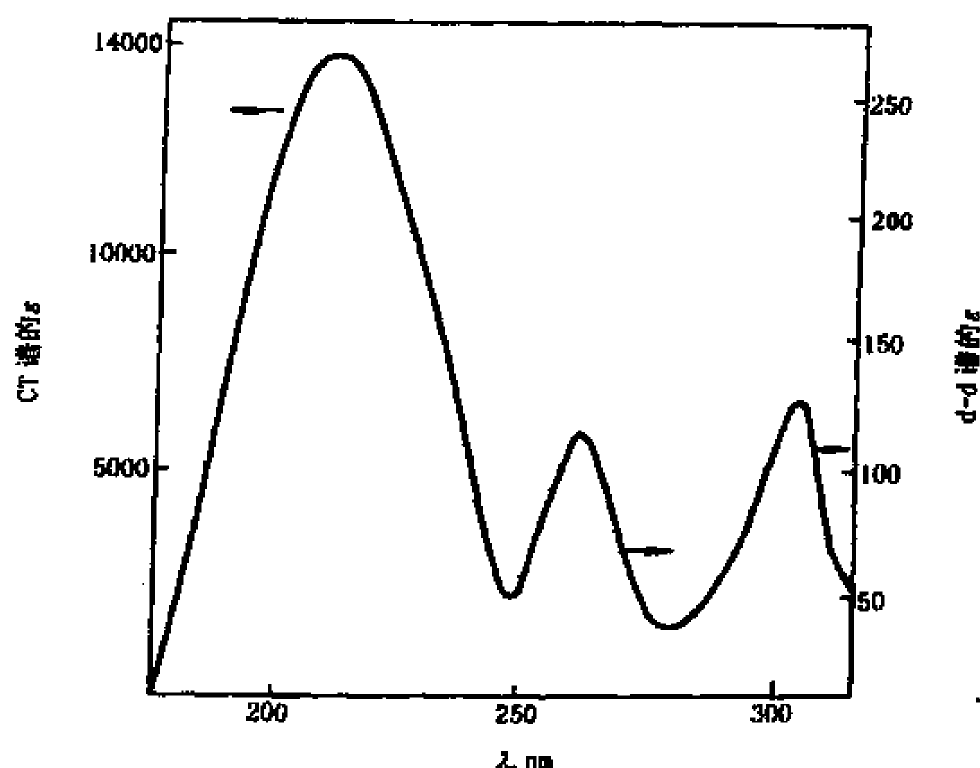


图 2—33 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 的电子光谱

第二步，解析荷移光谱。Co(Ⅲ)可以被氧化为 Co(Ⅳ)，而 CN^- 具有低能级的空轨道，可以接受荷移来的电子，发生 M→L 跃迁。CN^- 离子的电子组态为 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p}^*)^0(\sigma_{2p}^*)^0$，具有 π^* 空轨道，其激发态谱项为 T_{1u}，T_{2u}，T_{1g} 和 T_{2g}。故 M→L 跃迁为 ${}^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{1u}$，谱峰位于 206nm 处，峰强很大，$\varepsilon = 13674 L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。

综上可见，3 个吸收峰的归属如表 2—25 所示。

表 2—25 吸收峰的归属

谱峰种类	谱峰归属	λ_{max} nm	ε_{max} $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$
MLCT	${}^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{1u}$	206	13674
d—d	${}^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{2g}$	260	120
d—d	${}^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{1g}$	312	129

第五节　有机化合物的电子光谱

一、概　　述

在紫外与可见光区，有机化合物中能够吸收光子产生电子跃迁的电子一般有 σ 和 π 价电子以及非键的 n 电子。处于 σ 轨道上的电子称为 σ 电子，处于 π 轨道上的电子称为 π 电子，n 电子是在分子中未参与成键而仍处于原子轨道中的孤对电子。

在有机化合物分子中，通常存在 3 种类型的分子轨道，即 σ 型、π 型和非键型分子轨道。相对于原子轨道，能量较低的是成键 σ 和 π 分子轨道，能量较高的是反键的 σ^* 和 π^* 分子轨道，非键分子轨道 n 的能量大体上仍和原子轨道相同。因而，有机化合物的分子轨道能级图，几乎总是 σ 和 π 轨道分布在 n 轨道下面，σ^* 和 π^* 轨道分布在 n 轨道上面，σ 轨道的能量一般都低于 π 轨道的能量，而 σ^* 总是高于 π^*。在绝大多数有机化合物中，基态时非键轨道以下的各分子轨道为电子占满，而更高能量的反键轨道则空着。当用适当波长的光照射分子时，电子即从成键或非键轨道向反键轨道跃迁，正是这些电子的跃迁形成了有机化合物的电子光谱。

在紫外和可见光区范围内，有机化合物所产生的电子光谱吸收带的主要类型如图 2—34 所示。这些跃迁包括 $\sigma \rightarrow \sigma^*$，$\pi \rightarrow \pi^*$，$n \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$。

由图 2—34 可见，上述各种电子跃迁所需能量各不相同，因而实现跃迁所座落的光谱区范围也不同。此外，从纵坐标可知，$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的谱带强度最大，$\sigma \rightarrow \sigma^*$，$n \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁产生的谱带强度次之。

二、主要有机化合物的电子光谱

本节用群论的方法讨论几种主要有机化合物的电子光谱，

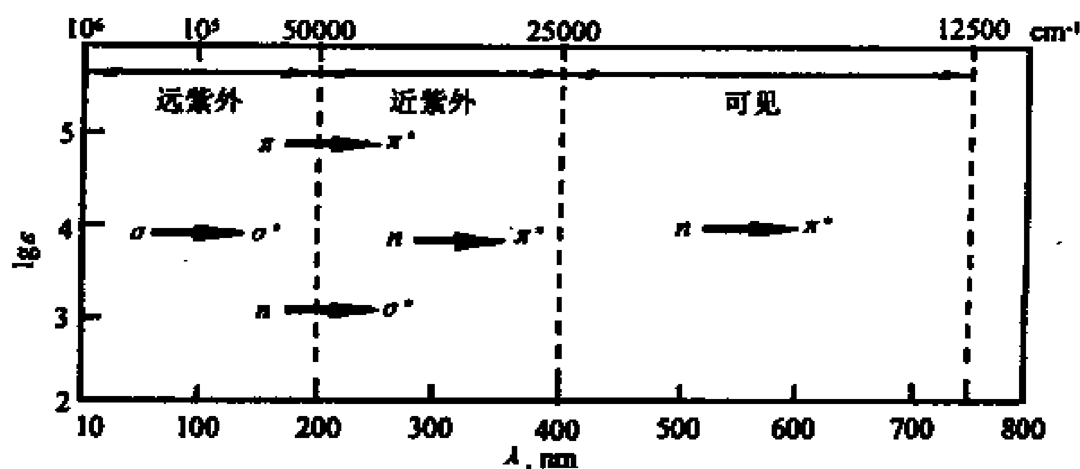


图 2—34 紫外与可见光区有机物产生的吸收带类型

其它有机化合物电子光谱的处理方法与此雷同。

1．烷烃

烷烃仅含有 σ 键，故只含有 σ 电子，所以当这类烷烃分子吸收光能后所产生的电子跃迁形式只能是 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，所需能量落于远紫外光区（真空紫外区）。例如甲烷和乙烷产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁时，λ_{max} 分别为 125nm 和 135nm。

图 2—35 是甲烷的电子光谱。

要解释甲烷的电子光谱，首先要获得甲烷的分子轨道，这在本章第一节已详细讨论，此处略。甲烷的分子轨道能级图和可能的电子跃迁见图 2—36。

在真空紫外光区的高能量下，电子向价层以外的空原子轨道的跃迁也可能发生，这类跃迁称为 Rydberg 跃迁。Rydberg 跃迁和 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁有时是难以区分的。

由图 2—36 可见，CH_4 存在两种跃迁，一种是 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，即 $1t_2 \rightarrow 2a_1$ 跃迁；另一种是 Rydberg 跃迁。因为这两种跃迁的能量接近，所以无法辨认图中的峰应属于何种跃迁，只有通过计

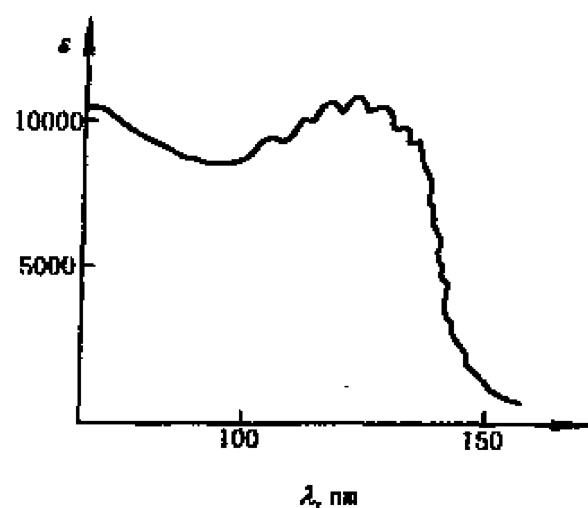


图 2—35 甲烷的电子光谱

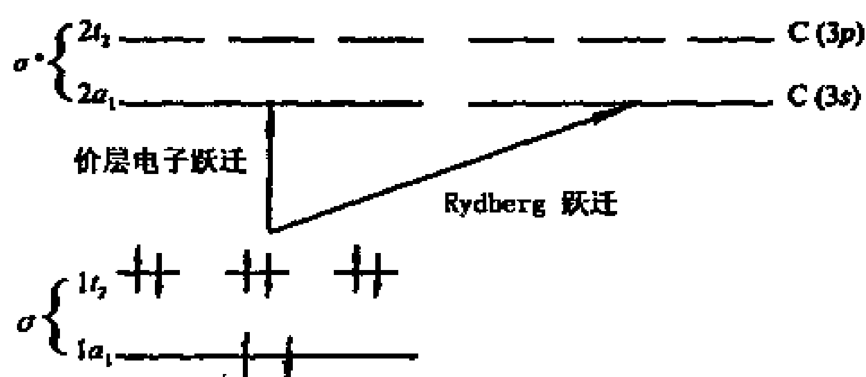


图 2—36 CH_4 的轨道能级图和可能的电子跃迁

以上解释没考虑甲烷分子中电子的相互作用，若考虑电子的相互作用就得用分子谱项。甲烷基态的电子组态为 t_2^6，基态

谱项为 $^1A_1$；激发态电子组态为 $t_2^5a_1^1$，激发态分子谱项为 $^1T_2$ 和 $^3T_2$。自旋和轨道都允许的跃迁为 $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$，因而峰强很强，$\epsilon_{max} = 10^4\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$，$\lambda_{max} = 125nm$。

2. 烯烃

含有碳—碳双键的不饱和烃称为烯烃。烯烃分子不仅含有 σ 电子，亦含有 π 电子。当吸收光能后可以实现 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 两种跃迁，所需能量落于远紫外光区和近紫外光区。

与前面讨论的饱和烷烃相比，含有双键的烯烃具有较小的电离能，而且吸收波长较长。最简单的烯烃是乙烯，其 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁在远紫外光区。$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量差小，吸收峰的波长比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 的波长长，位于 162nm。这一谱带较强，ϵ 约为 $10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。

要解释乙烯的电子光谱，第一步要确定乙烯的分子轨道，乙烯的基态和激发态的电子组态；第二步要确定乙烯的分子谱项，画出谱项能级图和各种可能的电子跃迁；第三步判断各种跃迁的允许程度，以确定谱峰的归属。

(1) 第一步，确定乙烯的分子轨道及电子组态。

C_2H_4 分子属于 D_{2h} 点群，其原子轨道的对称性分析见表 2—26。

12 个原子轨道必须组成 12 个分子轨道。4 个 H 原子的 1s 轨道的对称性为 $A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$，它可与对称性相同的 C 原子的 2s 轨道（其对称性为 $A_g + B_{3u}$）、$2p_x$ 轨道（其对称性为 $A_g + B_{3u}$）和 $2p_y$ 轨道（其对称性为 $B_{1g} + B_{2u}$）组成 10 个 sp^2 杂化分子轨道，其中 5 个 σ 成键分子轨道，5 个 σ^* 反键分子轨道。两个 C 原子的 p_z 轨道自行组成两个 π 分子轨道 b_{1u} 和 b_{2g}，其中 b_{1u} 是 π 成键分子轨道，b_{2g} 是 π^* 反键分子轨道。图 2—37 是乙烯的分子轨道能级图。

C_2H_4 分子的基态电子组态为 $(1a_g)^2$ $(1b_{3u})^2$ $(1b_{2u})^2$

表 2—26 C_2H_4 原子轨道的对称性分析

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	Rz	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	Ry	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	Rx	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	
4H(1s)	4	0	0	0	0	4	0	0		$A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$
2C(2s)	2	0	0	2	0	2	2	0		$A_g + B_{3u}$
2C(2p_x)	2	0	0	2	0	2	2	0		$A_g + B_{3u}$
2C(2p_y)	2	0	0	-2	0	2	-2	0		$B_{1g} + B_{2u}$
2C(2p_z)	2	0	0	-2	0	-2	2	0		$B_{2g} + B_{1u}$

$(2a_g)^2$ $(1b_{1g})^2$ $(1b_{1u})^2$；C_2H_4 分子的激发态电子组态为 $(1a_g)^2$ $(1b_{3u})^2$ $(1b_{2u})^2$ $(2a_g)^2$ $(1b_{1g})^2$ $(1b_{1u})^1$ $(1b_{2g})^1$。

(2) 第二步，确定乙烯的分子谱项。

根据 C_2H_4 的基态电子组态可得基态分子谱项为 ^1A_g，根据激发态电子组态可得激发态分子谱项为 $^1B_{3u}$ 和 $^3B_{3u}$。

(3) 第三步，确定谱峰的归属。

由上述分析可知，乙烯分子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁为

$^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$　　自旋允许、轨道允许

$^1A_g \rightarrow {}^3B_{3u}$　　自旋禁阻、轨道允许

从乙烯的电子光谱获知，$\lambda_{max} = 162nm$，$\varepsilon_{max} = 10^4$ L·mol^{-1}cm^{-1}，由此可以判定吸收强度大位于 162nm 的吸收峰应归属于自旋和轨道都允许的 $^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$ 跃迁。

因乙烯分子的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量大，一般的仪器观测不到，故此处不讨论。

3. 醛和酮

醛和酮中均含有羰基（ >C=O ），羰基中 C 原子的 3 个 sp^2 杂化轨道生成 3 个 σ 键，而另一 p 轨道与 O 原子的 p 轨道侧面交盖生成一个 π 键，O 原子还剩一对孤

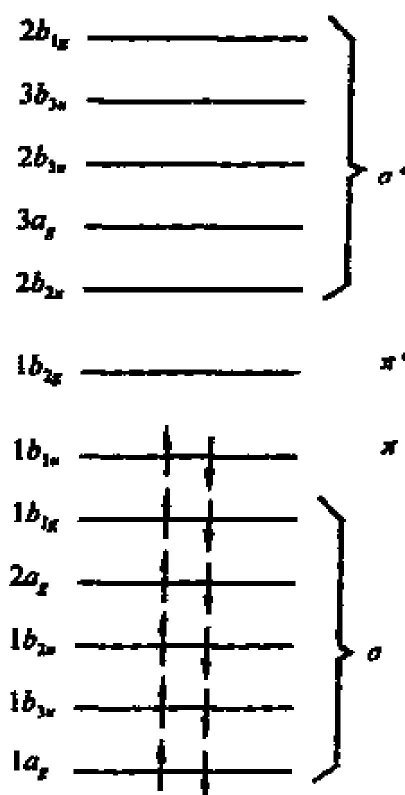


图 2—37　C_2H_4 的分子轨道能级图

对电子（n 电子）。因此羰基除产生 Rydberg 跃迁及 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁外，还产生 $n \rightarrow \sigma^*$，$n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 等类型的跃迁，所需能量落于远紫外光区和近紫外光区。

实验和理论已证实，羰基的主要谱带有3个。第一个谱带属于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，谱带略宽，强度较低，位于270～300nm，ε_{max} = 10～30 L·mol^{-1}·cm^{-1}；第二个谱带属于 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，位于180nm附近，ε_{max} = 10^3～10^4L·$mol^{-1}$$cm^{-1}$；第三个谱带属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，位于150nm附近。比波长150nm更短的吸收带则属于 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 Rydberg 跃迁。

表2—27列出了某些醛和酮的电子光谱特征。

表2—27　某些醛和酮的电子光谱特征

化合物	溶剂	$n \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \sigma^*$	
		λ_{max} nm	ε_{max} L·mol^{-1}·cm^{-1}	λ_{max} nm	ε_{max} L·mol^{-1}·cm^{-1}
甲醛	蒸气	304	18	175	18000
	异戊烷	310	5	—	—
乙醛	蒸气	289	12.5	182	10000
丙酮	蒸气	274	13.6	195	9000
	环己烷	275	22	190	1000
丁酮	异辛烷	278	17	—	—
2-戊酮	己烷	278	15	—	—
4-甲基-2-戊酮	异辛烷	283	20	—	—
环丁酮	异辛烷	281	20	—	—
环戊酮	异辛烷	300	18	—	—
环己酮	异辛烷	291	15	—	—
环庚酮	异辛烷	292	17	—	—

续表

化合物	溶剂	$n\to\pi^*$		$n\to\sigma^*$	
		λ_{max} nm	ε_{max} $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$	λ_{max} nm	ε_{max} $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$
环辛酮	异辛烷	291	14	—	—
环壬酮	异辛烷	293	15	—	—
环癸酮	异辛烷	288	15	—	—

现以甲醛分子为例，用群论方法解析其电子光谱。

(1) 第一步，确定甲醛的分子轨道。

甲醛 $\begin{matrix}H\\ \\H\end{matrix}\!\!>\!C{=}O$ 属于 C_{2v}点群，其原子轨道的对称性分析见表 2—28。

表 2—28 甲醛的原子轨道对称性分析

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz
2H (1s)	2	0	2	0	A_1+B_1	
C (2s)	1	1	1	1	A_1	
C (2p_z)	1	1	1	1	A_1	
C (2p_x)	1	−1	1	−1	B_1	
C (2p_y)	1	−1	−1	1	B_2	
O (2s)	1	1	1	1	A_1	
O (2p_z)	1	1	1	1	A_1	
O (2p_x)	1	−1	1	−1	B_1	
O (2p_y)	1	−1	−1	1	B_2	

由表2—28可知，C原子的2s轨道(对称性为A_1)，2p_z轨道(对称性为A_1)和2p_x轨道(对称性为B_1)与对称性相同的2个H原子的1s轨道(对称性为A_1+B_1)和O的2p_z轨道，(对称性为A_1)形成6个sp^2杂化分子轨道，即$4a_1+2b_1$，其中3个σ成键分子轨道，3个σ^*反键分子轨道。C原子的2p_y轨道(对称性为B_2)与对称性相同的O原子的2p_y轨道(对称性为B_2)形成两个π分子轨道$2b_2$，其中一个是π成键分子轨道，另一个是π^*反键分子轨道。O原子剩下的2p_x轨道上的的孤对电子(对称性为B_1)形成b_1分子轨道，2s轨道上的孤对电子(对称性为A_1)形成σ成键分子轨道a_1。甲醛的分子轨道能级图如图2—38所示。

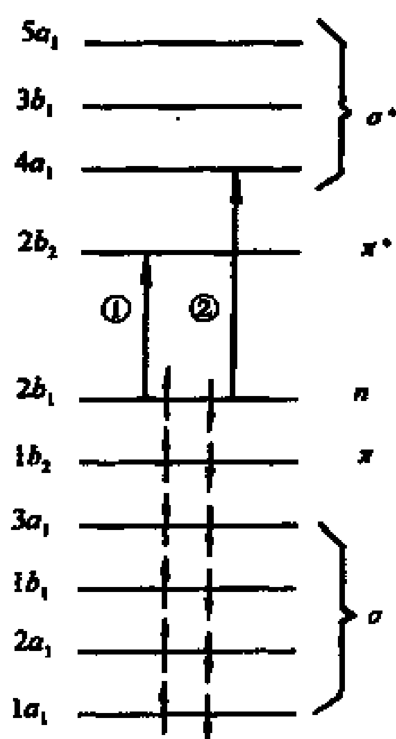


图2—38 甲醛的分子轨道能级图

(2)第二步，确定甲醛的分子谱项及谱峰归属。

① $n\rightarrow\pi^*$跃迁

甲醛基态的电子组态为$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^2(2b_1)^2$，基态分子谱项为$^1A_1$。

甲醛激发态的电子组态为$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^2(2b_1)^1(2b_2)^1$，激发态分子谱项为$^1A_2$和$^3A_2$。

可能的$n\rightarrow\pi^*$跃迁为：

$^1A_1\rightarrow{}^1A_2$，自旋允

许，轨道禁阻，谱峰位于 304nm，峰强较弱 $\varepsilon_{max} = 18\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

${}^1A_1 \to {}^3A_2$，自旋禁阻，轨道禁阻，无吸收峰产生。

② $n \to \sigma^*$ 跃迁

甲醛基态的电子组态为$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^2(2b_1)^2$，基态分子谱项为 ${}^1A_1$。

甲醛激发态的电子组态为$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^2(2b_1)^1(2b_2)^0(4a_1)^1$，激发态分子谱项为 ${}^1B_1$ 和 ${}^3B_1$。

可能的 $n \to \sigma^*$ 跃迁为：

${}^1A_1 \to {}^1B_1$，自旋允许，轨道允许，谱峰位于 175nm，$\varepsilon_{max} = 18000\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。

${}^1A_1 \to {}^3B_1$，自旋禁阻，轨道允许，未观察到。

因甲醛的 $\pi \to \pi^*$ 和 $\sigma \to \sigma^*$ 跃迁，一般的仪器均未观测到，故此处不讨论。

4. 芳香化合物

苯环与羰基一样是属于研究得最为广泛的一种生色团，苯的电子光谱由起因于 $\pi \to \pi^*$ 跃迁的 3 个谱带组成，其中 2 个为强带，1 个为弱带。图 2—39 为苯在己烷溶液中的电子光谱。下面介绍如何用群论的方法对该电子光谱进行解析。

(1) 第一步，确定苯的分子轨道。

苯属于 D_{6h} 点群，其原子轨道的对称性分析见表 2—29。

苯的 30 个原子轨道组成了 30 个分子轨道。C 原子之间和 C 原子与对称性相同的 H 原子之间是以 sp^2 杂化轨道成键，共形成 24 个 σ 分子轨道，即 $3a_{1g} + a_{2g} + 4e_{2g} + 3e_{1u} + e_{2u} + 3b_{2u} + b_{1u}$，其中 12 个 σ 成键分子轨道，12 个 σ^* 反键分子轨道。6 个 C 原子的 $2p_z$ 轨道形成 6 个 π 分子轨道，即 $a_{2u} + e_{2u} + e_{1g} + b_{2g}$，其中 3 个 π 成键分子轨道，3 个 π^* 反键分子轨道。图 2—40 为苯的 6 个 π 分子轨道的能级示意图。

表 2—29　苯的原子轨道的对称性分析

	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	
6H(1s)	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0	$A_{1g}+E_{2g}+E_{1u}+B_{2u}$
6C (2s)	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0	$A_{1g}+E_{2g}+E_{1u}+B_{2u}$
6C $(2p_x)$	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0	$A_{1g}+E_{2g}+E_{1u}+B_{2u}$
6C $(2p_y)$	6	0	0	0	0	-2	0	0	0	6	-2	0	$A_{2g}+E_{2g}+E_{2u}+B_{1u}$
6C $(2p_z)$	6	0	0	0	0	-2	0	0	0	-6	2	0	$A_{2u}+E_{2u}+E_{1g}+B_{2g}$

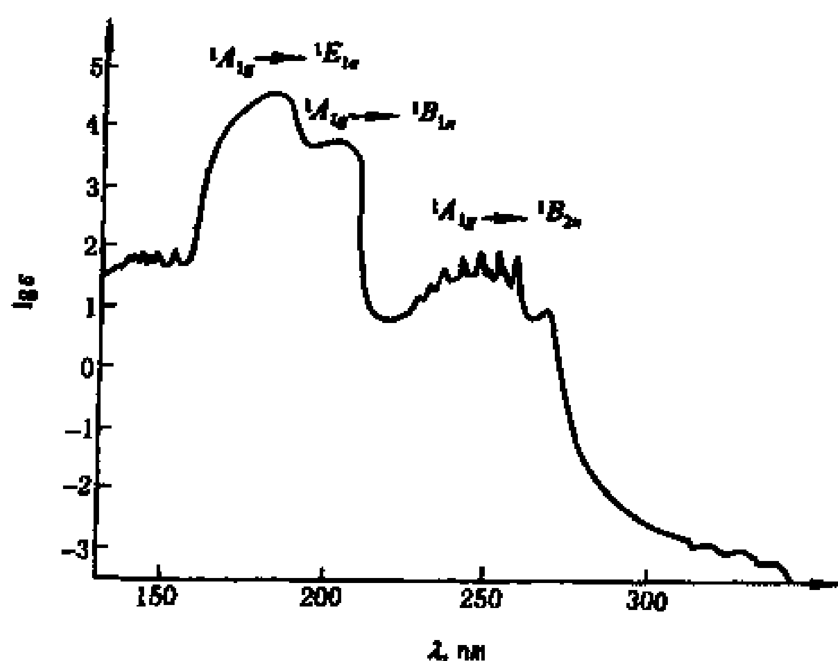


图 2—39　苯的电子光谱

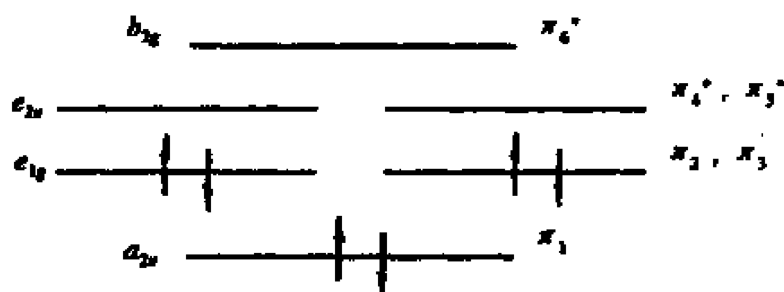


图 2—40　苯的 π 分子轨道能级示意图

(2) 第二步，确定苯的分子谱项及谱峰归属。

对于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，苯的基态的电子组态为 $\cdots(a_{2u})^2$

$(e_{1g})^4$，基态谱项为 $^1A_{1g}$。

苯的激发态电子组态为…$(a_{2u})^2(e_{1g})^3(e_{2u})^1$，激发态谱项为$^1B_{1u}$，$^1B_{2u}$，$^1E_{1u}$，$^3B_{1u}$，$^3B_{2u}$和$^3E_{1u}$。

图 2—41 是苯分子谱项能级示意图。图中：

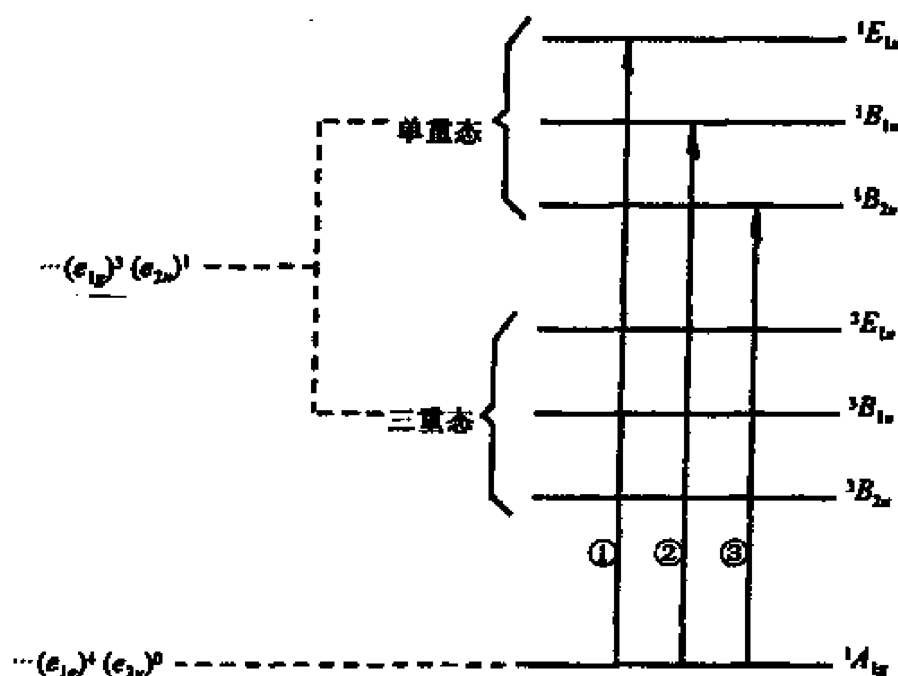


图 2—41　苯分子的谱项能级图

注：图中只标出了自旋允许的三个跃迁

① $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$，自旋允许，轨道允许，谱峰位于 184nm 附近，$\varepsilon_{max} = 47000L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$，是共轭 π 键的特征吸收带，称为 K 带。

② $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$，自旋允许，轨道禁阻，谱峰位于 204nm 处，$\varepsilon_{max} = 8800L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$，通常称为 E_2 带。

③ $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$，自旋允许，轨道禁阻，谱峰位于 254nm 附

近，$\varepsilon_{max}=200L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$，是苯环的特征吸收带，称为$B$带。

在苯环上的各种取代基团对苯的3个谱带均有较大影响。在取代基苯中，人们感兴趣的是E_2带和B带，因为这两种谱带的吸收波长通常落于紫外分光光度计的波长范围内。取代基作用包括共轭和诱导效应两种作用，两者均对苯环产生微扰，但无论是共轭还是诱导效应一般均使E_2和B带产生红移，谱带强度增强。

在稠环芳烃中，例如萘、蒽等，均显示苯的3个特征吸收带。相对于苯而言，这3个带均红移且强度增加，而且随着苯环共轭数目的增加，其吸收波长和强度亦相应增加，这是因为随着苯环共轭体系的增大，$\pi\rightarrow\pi^*$跃迁所需能量也相应减小。例如丁省的E_2带吸收波长为473nm，戊省的E_2带吸收波长则为585nm，它们均为有色化合物。

第三章 振动光谱

振动光谱包括红外光谱(简称为 IR)和拉曼光谱(简称为R),它们是一对互相补充的光谱方法。

红外光谱和拉曼光谱虽然都由分子的振动能级跃迁产生,但二者的物理原理却是不同的。红外光谱是处于电子基态的分子中两个振动能级间的跃迁产生的,通常在红外光区内作为吸收光谱来观测。典型的频率范围为 100~5000cm^{-1},相当于1.2~60kJ·mol^{-1}的能量,这一能量足以使大多数分子的各种振动模式得到激发。拉曼光谱观测的是散射光,而不是透射光,拉曼光谱的产生是由于紫外光或可见光所引起的电子极化。如果分子受到频率为 ν_o 的单色光的照射,由于入射光的诱导,引起分子内的电子极化,即发射出频率为 ν_o 的瑞利散射光和 $\nu_o \pm \nu_i$ 的拉曼散射光。因此,在紫外或可见光区内所观测到的相对于入射光频率 ν_o 的拉曼位移 ν_i 即为分子的振动频率。

分子振动是受分子对称性制约的一种运动。群论在分子振动光谱中有着十分广泛和有效的应用。

若想预言某种特定化合物的振动光谱,需要回答两个问题,其一是从理论上预言实测光谱究竟有多少个跃迁或产生多少个基频峰,其二是这些基频峰所对应的频率是多少。以上两个问题都可以用群论的方法得以解决。

第一节 分子简正振动的对称性

一、分子移动和分子转动的对称性

物质是运动的,构成物质的分子运动可分为价电子运动,分

子内原子在其平衡位置附近的振动，分子在空间的移动和转动。

分子在空间的移动和转动可以看成分子质心的移动和分子绕通过质心的轴的转动，移动可用以质心为起点的平移向量 $\vec{r}$ 表示，它可分解为沿直角坐标轴的分向量 x，y 和 z，这些分向量在有关分子点群中都有一定的对称性。例如，属于 C_{2v} 点群的 H_2O 分子，其 x，y 和 z 所对应的不可约表示分别为 B_1，B_2 和 A_1，这就是水分子和其它任何属于 C_{2v} 点群的分子移动的对称性。实际上，所有点群特征标表中都标明了相应分子的移动对称性，即坐标 x，y 和 z 所属的不可约表示。由于分子的空间移动可用 3 个独立坐标描述，人们常说，分子移动有 3 个自由度，特征标表示出了这些自由度相应坐标的对称性。

分子整体绕 x，y 和 z 轴的转动分别以 R_x，R_y 和 R_z 表示。R_x，R_y 和 R_z 所属的不可约表示也可由分子所属点群的特征标表中查到，例如，查 C_{2v} 点群，可知 H_2O 分子的 R_x，R_y 和 R_z 所对应的不可约表示分别为 B_2，B_1 和 A_2，这就是水分子和任何属于 C_{2v} 点群的其它分子的转动对称性。同样，所有点群特征标表中也都标明了相应分子的转动对称性，即 R_x，R_y 和 R_z 所属的不可约表示。需要指出，线性分子绕分子轴（即 z 轴）的转动没有实际意义，因此，这种分子只有 R_x 和 R_y 两个转动自由度，其它构型的分子都有 3 个转动自由度。例如，CO_2 分子是线性分子，属于 $D_{\infty h}$ 点群，只有两个转动自由度，查特征标表可知，在 $D_{\infty h}$ 点群中，R_x 和 R_y 是联合为基，表示为（R_x，R_y），其所属不可约表示为 Π_g。也就是说 CO_2 的两个转动自由度的对称性为二重简并的 Π_g。

二、分子简正振动的性质

1. 简正振动

分子中的原子，除了移动、转动这些分子整体的空间运动

外，还有振动。后一种运动表现为化学键的伸缩、键角的张合等。

分子的振动与分子的移动和转动相比，要复杂得多，它常表现为无秩序的和表观上非周期的内部运动。其实，看起来似乎无序的分子振动也是由许多相对简单的振动叠加的结果，也就是说任何一个复杂的分子振动都可以分解成一定数目的基本振动，每一个基本振动就称为简正振动(或正则振动)。

所谓简正振动是指这样一种振动状态：分子质心保持不变，整体不转动，每个原子都在其平衡位置附近作简谐振动，其振动频率和位相都相同，即每个原子都在同一瞬间经过自己的平衡位置，而且都同时达到各自的最大位移。分子中任何一个复杂振动都可以看成是这些简正振动的叠加。

2. 简正振动的性质

分子的简正振动有下述几个重要性质：

(1) 每个分子都有一定数目的简正振动，其数目等于分子的振动自由度数。

在分子运动的每一瞬间，每个原子相对于各自的平衡位置有一定的位移，以向量 $\vec{P}_i$ 表示。在直角坐标系中，$\vec{P}_i$ 可分解为 x_i，y_i 和 z_i 三个分量，它们相应于每个原子的 3 个运动自由度。因此，对于由 N 个原子组成的分子，则共有 $3N$ 个自由度，其中包括分子的移动，转动和振动自由度。我们知道，任何分子的移动自由度有 3 个，线性分子的转动自由度有 2 个，非线性分子的转动自由度有 3 个。所以，分子的振动自由度为：

对于线性分子，振动自由度 $=3N-5$

对非线性分子，振动自由度 $=3N-6$

每个振动自由度相应于一个简正振动，也就是说，线性分子所具有的简正振动数目为 $3N-5$，非线性分子为 $3N-6$。

例如，H_2 为线性分子，$N=2$

简正振动数目 $=3N-5=3\times2-5=1$

又如，C_6H_6 为非线性分子，$N=12$

简正振动数目 $=3N-6=3\times 12-6=30$

(2) 每个简正振动都有一定的对称性，都可作为分子所属点群不可约表示的基。

(3) 每个简正振动都有其特定的振动频率，反映在红外光谱上，每一个振动频率对应于一个吸收峰。因此，确定了分子简正振动的数目及对称性，就可对分子的振动光谱作出预测。但是，由于简并，非活性振动和仪器分辨率低等原因，使振动光谱中基频峰的数目常小于振动自由度。

三、分子简正振动的对称性分析

简正振动对称性分析的目的，就是对于一个给定的分子，从理论上确定它有多少个简正振动，每一个简正振动都属于哪一个不可约表示。

简正振动对称性分析的具体步骤：

(1) 确定分子所属点群及简正振动数目。

(2) 以分子的全部原子的位移坐标为基，进行该分子所属点群的全部对称操作，求出可约表示 $\Gamma_{总}$。

(3) 利用约化公式，对可约表示进行约化，求出所含的不可约表示。

(4) 使用分子所属点群的特征标表，从 $\Gamma_{总}$ 中减去移动和转动所属的不可约表示，而得分子振动所属的不可约表示。每一个不可约表示对应一种简正振动频率，其中一维不可约表示与非简并振动相关联、二维不可约表示与二重简并振动相关联。

(5) 画出简正振动图形。

(6) 确定实验测得的谱峰归属。

下面以 H_2O 分子为例，说明如何进行分子简正振动的对称性分析：

(1) 确定 H_2O 分子所属点群及简正振动数目。

H_2O分子属于 C_{2v}点群，H_2O为非线性分子，简正振动数目 $=3N-6=3\times3-6=3$，所以 H_2O 分子有 3 个简正振动。

(2) 求出可约表示 $\Gamma_{总}$。

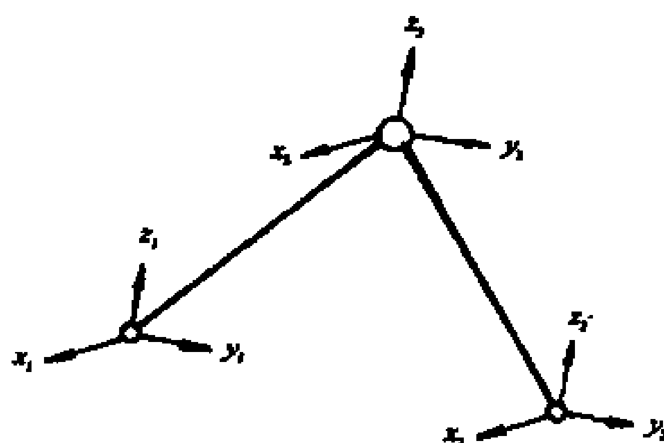


图 3—1　H_2O的原子坐标系

图 3—1 为 H_2O 的原子坐标系。$x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2,x_3,y_3,z_3$ 为对称操作作用前的位移坐标；$x'_1,y'_1,z'_1,x'_2,y'_2,z'_2,x'_3,y'_3,z'_3$ 为对称操作作用后的位移坐标，以 9 个位移坐标为基，可得到 H_2O 分子的可约表示。

① 恒等操作的效应。

用 E 作用于 9 个位移坐标，结果是没有动，即 $x'_1=x_1,y'_1=y_1,z'_1=z_1,x'_2=x_2,y'_2=y_2,z'_2=z_2,x'_3=x_3,y'_3=y_3,z'_3=z_3$，写成矩阵变换方程为

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ y'_1 \\ z'_1 \\ x'_2 \\ y'_2 \\ z'_2 \\ x'_3 \\ y'_3 \\ z'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix}$$

由此可得对称操作 E 的特征标，即 $\chi_E = 9$。

② 旋转轴 $C_2(z)$操作的效应。

在 $C_2(z)$的作用下，$x'_1 = -x_2$，$y'_1 = -y_2$，$z'_1 = z_2$，$x'_2 = -x_1$，$y'_2 = -y_1$，$z'_2 = z_1$，$x'_3 = -x_3$，$y'_3 = -y_3$，$z'_3 = z_3$，于是可得

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ y'_1 \\ z'_1 \\ x'_2 \\ y'_2 \\ z'_2 \\ x'_3 \\ y'_3 \\ z'_3 \end{bmatrix} = C_2 \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix}$$

则

$$\chi_{C_2(z)} = (-1) + (-1) + 1 = -1$$

由此可见，只有在对称操作作用下，没有交换位置的原子对特征标才有贡献。

③ 对称面 $\sigma_v(xz)$ 操作的效应。

在 $\sigma_v(xz)$ 的作用下，$x'_1 = x_2$，$y'_1 = -y_2$，$z'_1 = z_2$，$x'_2 = x_1$，$y'_2 = -y_1$，$z'_2 = z_1$，$x'_3 = x_3$，$y'_3 = -y_3$，$z'_3 = z_3$，于是可得

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ y'_1 \\ z'_1 \\ x'_2 \\ y'_2 \\ z'_2 \\ x'_3 \\ y'_3 \\ z'_3 \end{bmatrix} = \sigma_v(xz)\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix}$$

则

$$\chi_{\sigma_v(xz)} = 1 + (-1) + 1 = 1$$

④ 对称面 $\sigma_v(yz)$ 操作的效应。

在 $\sigma_v(yz)$ 的作用下，$x'_1 = -x_1$，$y'_1 = y_1$，$z'_1 = z_1$，$x'_2 = -x_2$，$y'_2 = y_2$，$z'_2 = z_2$，$x'_3 = -x_3$，$y'_3 = y_3$，$z'_3 = z_3$，于是可得

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ y'_1 \\ z'_1 \\ x'_2 \\ y'_2 \\ z'_2 \\ x'_3 \\ y'_3 \\ z'_3 \end{bmatrix} = \sigma_v(yz)\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix}$$

则 $\chi_{\sigma_v(yz)}=(-1)+1+1+(-1)+1+1+(-1)+1+1=3$

经过上述分析可知，以 H_2O 分子的 9 个位移坐标为基得到的可约表示为：

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\Gamma_{总}$	9	-1	1	3

(3) 将 $\Gamma_{总}$ 约化为不可约表示。

利用约化公式约化，得

$$\Gamma_{总}=3A_1+A_2+2B_1+3B_2$$

(4) 求出分子振动所属不可约表示。

H_2O 分子的 9 个位移坐标并非全是振动坐标，其中也包括分子移动和转动坐标。因而

$$\Gamma_{总}=\Gamma_{振}+\Gamma_{移}+\Gamma_{转}$$

又知分子移动有 x,y,z 对称性；分子转动有 R_x,R_y 和 R_z 的对称性。查 C_{2v}点群的特征标表，可得

$$\Gamma_{移}=B_1+B_2+A_1$$
$$\Gamma_{转}=B_2+B_1+A_2$$

由此得到

$$\begin{aligned}\Gamma_{振}&=\Gamma_{总}-\Gamma_{移}-\Gamma_{转}\\&=(3A_1+A_2+2B_1+3B_2)-(B_1+B_2+A_1)-(B_2+B_1+A_2)\\&=2A_1+B_2\end{aligned}$$

这就是 H_2O 分子的 3 个振动方式所属的一组表示，其中两个简正振动具有 A_1 不可约表示的对称性，另一个具有 B_2 不可约表示的对称性。或者说，H_2O 分子有 3 个简正振动，有两个

A_1 简正振动，一个 B_2 简正振动。每种简正振动都有其固有的振动频率，因而 H_2O 分子在红外光谱上应该有 3 个吸收峰，对应于 3 种不同的振动频率。

(5) 画出 H_2O 分子的简正振动图形。

为进一步弄清楚 H_2O 分子 3 个简正振动的意义，可先画出其简正振动图形，有关简正振动模式的构造将在以后章节中介绍。

H_2O 分子的两个 A_1 类简正振动，其中一个属于全对称伸缩振动，如图 3—2(a)所示。

另一个为全对称弯曲振动(或称对称面内变形振动或剪式振动)，如图 3—2(b)所示。

H_2O 分子的 B_2 类简正振动属于反对称伸缩振动，如图 3—2(c))所示。

以图 3—2 画出的 H_2O 的 3 个简正振动图形为基，将 C_{2v} 点群的对称操作分别作用于这些图形上。若经对称操作作用后，图形不变，则特征标为 +1；若图形方向改变，则特征标为 -1。

H_2O 的 3 个简正振动图形在对称操作下的变换结果见表 3—1。

表 3—1　H_2O 分子简正振动模式的对称性

简正振动模式	编号	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	对称性
	ν_1	1	1	1	1	A_1
	ν_2	1	-1	-1	1	B_2
	ν_3	1	1	1	1	A_1

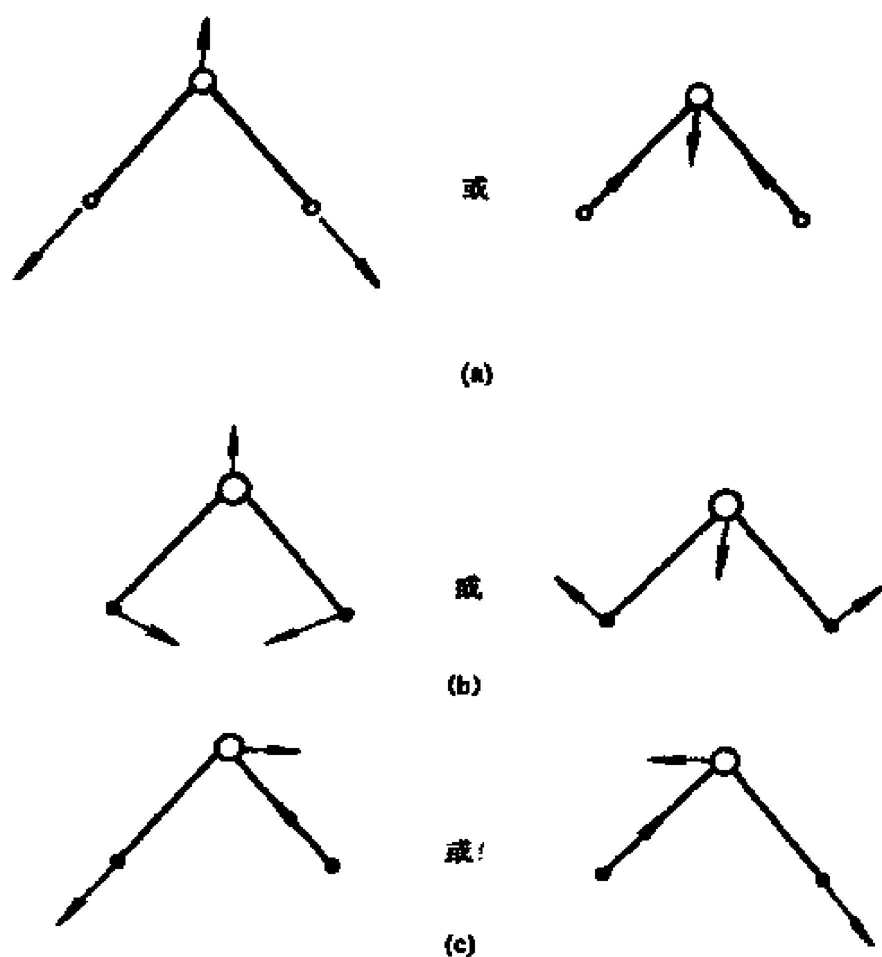


图 3—2 H_2O 分子简正振动模式

(a)对称伸缩振动;(b)对称弯曲振动;(c)反对称伸缩振动

由表 3—1 可进一步说明,只有编号为 ν_1 和 ν_3 的简正振动图形是属于 A_1 振动类型,编号为 ν_2 的简正振动图形是属于 B_2 振动类型。

(6) 确定水的红外光谱谱带的归属。

严格地说,要准确确定红外光谱谱带的归属,是需依据频率理论,进行简正振动分析。但是,对于一些简单分子,有时也可

根据经验对谱带作出初步归属。这里所说的经验，即对同一种分子而言，通常是反对称伸缩振动的能量高于对称伸缩振动的能量，而弯曲振动的能量一般都低于伸缩振动的能量。据此经验及上述简正振动对称性分析，可初步判定 H_2O 分子红外光谱谱带的归属，见表 3—2。

表 3—2　H_2O 分子红外光谱谱带的归属

分子	状态	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(B_2)$	$\nu_3(A_1)$
H_2O	气体	$3657cm^{-1}$	$3756cm^{-1}$	$1592cm^{-1}$
	液体	$3219cm^{-1}$	$3445cm^{-1}$	$1627cm^{-1}$
	固体	$3400cm^{-1}$	$3220cm^{-1}$	$1620cm^{-1}$

四、分子简正振动对称性分析的简便方法

我们知道，只有对称操作作用下，没有交换位置的原子对特征标才有贡献，而这个原子对特征标的贡献实际就是这个原子的位移坐标 x,y,z 变换时所作的贡献。x,y,z 对特征标所作的贡献可在分子所属点群的特征标表中查到，一个不动原子对特征标的贡献为 x,y,z 特征标之和，即

$$\chi_{\Gamma_{xyz}}(R)=\chi_{\Gamma_x}(R)+\chi_{\Gamma_y}(R)+\chi_{\Gamma_z}(R) \tag{3—1}$$

根据上述原则提出的简正振动对称性分析的简便方法，其具体步骤可概括为：

(1) 确定分子所属点群，利用特征标表求出 Γ_{xyz}；确定在对称操作作用下不动原子数，求出可约表示 $\Gamma_{总}$，即

$$\chi_{\Gamma_{总}}(R) = 不动原子数 \times \chi_{\Gamma_{xyz}}(R) \qquad (3—2)$$

(2) 利用特征标表,先求出 $\Gamma_{平}$ 和 $\Gamma_{转}$,即

$$\chi_{\Gamma_{平}}(R) = \chi_{\Gamma_{xyz}}(R) \qquad (3—3)$$

$$\chi_{\Gamma_{转}}(R) = \chi_{\Gamma_{R_x}}(R) + \chi_{\Gamma_{R_y}}(R) + \chi_{\Gamma_{R_z}}(R) \qquad (3—4)$$

然后从 $\Gamma_{总}$ 中减去 $\Gamma_{平}$ 和 $\Gamma_{转}$,得可约表示 $\Gamma_{振}$,即

$$\chi_{\Gamma_{振}}(R) = \chi_{\Gamma_{总}}(R) - \chi_{\Gamma_{平}}(R) - \chi_{\Gamma_{转}}(R) \qquad (3—5)$$

(3) 利用约化公式将 $\Gamma_{振}$ 约化,即可获得分子各种振动类型的基频数。

下面以 H_2O 和 CO_2 分子为例,说明如何用简便方法进行简正振动的对称性分析。

例 3-1 H_2O 分子

(1) 求出可约表示 $\Gamma_{总}$。

H_2O 分子属于 C_{2v} 点群,利用 C_{2v} 点群的特征标表,根据式(3—1),求出 Γ_{xyz},见表 3—3。

表 3—3 由 x,y,z 求 Γ_{xyz}

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
x	1	-1	1	-1	B_1
y	1	-1	-1	1	B_2
z	1	1	1	1	A_1
Γ_{xyz}	3	-1	1	1	

表中的 Γ_{xyz} 就是 H_2O 分子中一个不动原子对特征标的贡献。

然后，确定在不同对称操作作用下不动原子数。图 3—3 是水分子图示及其坐标系。



图 3—3　水分子图示及其坐标系

① 在 E 作用下，3 个原子全不动。

② 在 $C_2(z)$ 作用下，只有在 z 轴上的 O 原子不动，不在 z 轴上的两个 H 原子全动。

③ 在 $\sigma_v(xz)$ 作用下，只有在 xz 对称面上的 O 原子不动，对称面外的两个 H 原子全动。

④ 在 $\sigma_v(yz)$ 作用下，3 个原子全不动，因对称面 yz 就是分子所在平面。

根据式(3—2)，将各对称操作下不动原子数乘以 Γ_{xyz}，即得 $\Gamma_{总}$，见表 3—5。

(2) 求可约表示 $\Gamma_{振}$。

利用 C_{2v} 点群特征标表，根据式(3—3)和式(3—4)，求出 $\Gamma_{平}$ 和 $\Gamma_{转}$，见表 3—4。

表3—4 $\Gamma_{平}$ 和 $\Gamma_{转}$ 的求取

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x
$\Gamma_{平}$	3	−1	1	1	
$\Gamma_{转}$	3	−1	−1	−1	

根据式(3—5),求得 $\Gamma_{振}$,见表3—5。

表3—5 H_2O 的简正振动对称性分析

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ_{xyz}	3	−1	1	1
不动原子数	3	1	1	3
$\Gamma_{总}$	9	−1	1	3
$\Gamma_{平}$	3	−1	1	1
$\Gamma_{转}$	3	−1	−1	−1
$\Gamma_{振}$	3	1	1	3

(3) 约化。

利用约化公式,将表中的 $\Gamma_{振}$ 约化,即得 H_2O 的3个简正振动为 $2A_1$ 和 B_2,即

$$\Gamma_{振} = 2A_1 + B_2$$

例3-2 CO_2 分子

(1) 确定分子所属点群及简正振动数目。

图 3—4 是 CO_2 分子图示及其坐标系。

CO_2 分子属于 $D_{\infty h}$ 点群，简正振动数目 $=3N-5=3\times3-5=4$。

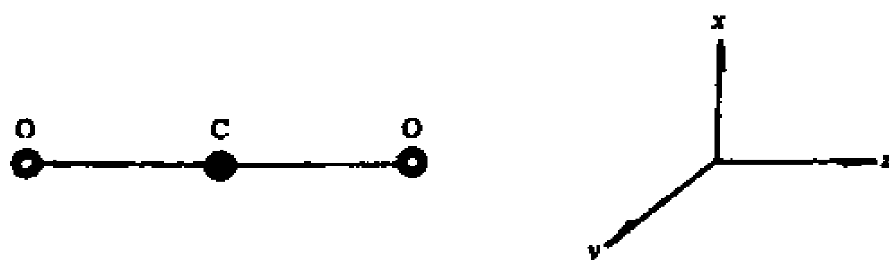


图 3—4 CO_2 分子图示及其坐标系

(2) 求可约表示。

利用 $D_{\infty h}$ 点群特征标表，先求出 Γ_{xyz}，然后确定对称操作下不动原子个数，求出 $\Gamma_{总}$。再从 $\Gamma_{总}$ 中减去 $\Gamma_{平}$ 和 $\Gamma_{转}$，求得 $\Gamma_{振}$，见表 3—6。

(3) 约化。

约化公式对 $D_{\infty h}$ 点群无效，此处只能用观察法。首先观察可约表示 $\Gamma_{振}$，发现 $\Gamma_{振}$ 中 C_∞^ϕ 和 S_∞^ϕ 两个对称操作的特征标都包含 $2\cos\phi$，这正好是 Π_u 不可约表示中这两个对称操作的特征标，因此 $\Gamma_{振}$ 中一定包含一个 Π_u，然后用 $\Gamma_{振}$ 减去 Π_u，即

$\Gamma_{振}$	4	$2+2\cos\phi$	2	-2	$2\cos\phi$	0
$-)$ Π_u	2	$2\cos\phi$	0	-2	$2\cos\phi$	0
	2	2	2	0	0	0

表 3—6　CO_2 的简正振动对称性分析

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\phi$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\phi$	$\cdots$	∞C_2	
Σ_g^+	1	1	$\cdots$	1	1	1	$\cdots$	1	
Σ_g^-	1	1	$\cdots$	−1	1	1	$\cdots$	−1	R_z
Π_g	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\phi$	$\cdots$	0	(R_x, R_y)
Δ_g	2	$2\cos2\phi$	$\cdots$	0	2	$2\cos2\phi$	$\cdots$	0	
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	
Σ_u^+	1	1	$\cdots$	1	−1	−1	$\cdots$	−1	z
Σ_u^-	1	1	$\cdots$	1	−1	−1	$\cdots$	1	
Π_u	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	−2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	(x, y)
Δ_u	2	$2\cos2\phi$	$\cdots$	0	−2	$-2\cos2\phi$	$\cdots$	0	
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	
Γ_{xyz}	3	$1+2\cos\phi$	$\cdots$	1	−3	$-1+2\cos\phi$	$\cdots$	−1	
不动原子数	3	3	$\cdots$	3	1	1	$\cdots$	1	
$\Gamma_{总}$	9	$3+6\cos\phi$	$\cdots$	3	−3	$-1+2\cos\phi$	$\cdots$	−1	
$\Gamma_{移}$	3	$1+2\cos\phi$	$\cdots$	1	−3	$-1+2\cos\phi$	$\cdots$	−1	
$\Gamma_{转}$	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\phi$	$\cdots$	0	
$\Gamma_{振}$	4	$2+2\cos\phi$	$\cdots$	2	−2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	

再将所减结果与特征标表对照观察，发现剩下的表示很明显是由 Σ_g^+ 和 Σ_u^+ 组成，即

$$\Gamma_{振} - \Pi_u = \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$$

所以

$$\Gamma_{振} = \Pi_u + \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$$

由此可见，CO_2 分子有两个非简并的简正振动 Σ_g^+ 和 Σ_u^+，一对二重简并的简正振动 Π_u，在红外光谱上应出现 3 个吸收

峰，对应于3种振动频率。

(4) 画出简正振动模式。

画出 CO_2 分子的简正振动模式，并以简正振动模式的整个图形为基，用 $D_{\infty h}$ 点群的对称操作作用于这些基，结果见表3—7。

表3—7 CO_2 分子简正振动模式的对称性

编号	简正振动模式	E	$2C_\infty^\phi$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\phi$	∞C_2	对称性
ν_s		1	1	1	1	1	1	Σ_g^+
ν_{as}		1	1	1	−1	−1	−1	Σ_u^+
δ_d		$\left.\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right\}2$	$2\cos\phi$	$\left.\begin{matrix}1\\-1\end{matrix}\right\}0$	$\left.\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}\right\}-2$	$2\cos\phi$	$\left.\begin{matrix}1\\-1\end{matrix}\right\}0$	Π_u

(5) 确定谱峰的归属。

实验测得 CO_2 的红外光谱上共有3个吸收峰，其对应的振动频率分别为1337，2349和667cm^{-1}。峰的归属见表3—8。

表3—8 CO_2 红外吸收峰的归属

振动频率	编号	对称性
1337cm^{-1}	ν_s	Σ_g^+
2349cm^{-1}	ν_{as}	Σ_u^+
667cm^{-1}	δ_d	Π_u

第二节　振动光谱选律

上一节我们讨论了一个分子的所有简正振动，但并非每一个简正振动都能观测到相应的谱峰，能观测到谱峰的简正振动称为红外或拉曼活性的，观测不到谱峰的简正振动称作红外或拉曼非活性的。用群论方法能迅速有效地判断分子的简正振动是否是红外或拉曼活性的。

一、分子振动能级

1. 基本公式

$$E(v_1,v_2,\cdots,v_n)=(v_1+1/2)h\nu_1+(v_2+1/2)h\nu_2+\cdots+(v_n+1/2)h\nu_n=\sum_{i=1}^{n}(v_i+1/2)h\nu_i \qquad (3\text{—}6)$$

式中 E 是分子总的振动能量，等于 n 个简正振动能量之和；n 是简正振动的个数，对于非线性分子 $n=3N-6$（N 为分子中的原子个数），对于线性分子 $n=3N-5$；h 为普朗克常数；ν_i 为第 i 个简正振动的振动频率；v_i 为第 i 个简正振动的振动量子数，可以是 0，1，2，…正整数。

2. 基态能级

当分子中所有简正振动的振动量子数都等于零时，这种状态就叫作分子振动的基态。

基态的能量：

$$E(0,0,\cdots,0)=\frac{1}{2}h\nu_1+\frac{1}{2}h\nu_2+\cdots+\frac{1}{2}h\nu_n$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} h\nu_i \qquad (3—7)$$

基态的能量也称为零点振动能。

3. 基频能级

当分子中除某一简正振动,即第 i 个简正振动,其振动量子数等于 1 外,其余简正振动的振动量子数都等于零,这个能级称为基频能级。基频能级是个激发态,其能量高于基态能级。

基频能级的能量:

$$E(0,0,\cdots,1(v_i),\cdots,0)$$
$$= \frac{1}{2}h\nu_1 + \cdots + (1+\frac{1}{2})h\nu_i + \cdots + \frac{1}{2}h\nu_n \qquad (3—8)$$

4. 泛频能级

当分子中,其它简正振动的振动量子数都等于零,只有一个简正振动的振动量子数不等于零,也不等于 1,而是 2,3,4…,这时的能级叫泛频能级,泛频能级是一个比基频能级更高的激发态。

泛频能级的能量:

$$E(0,0,\cdots,v_i,\cdots,0) = \frac{1}{2}h\nu_1 + \cdots + (v_i + \frac{1}{2})h\nu_i + \cdots + \frac{1}{2}h\nu_n \qquad (3—9)$$

5. 组频能级

如果分子中,有一个简正振动的振动量子数 v_i 不等于零,还有一个简正振动的振动量子数 v_j 也不等于零,其余的简正振动的振动量子数都等于零,这时的能级称为组频能级。组频能

级也是振动的激发态。

组频能级的能量：

$$E(0,0,\cdots,v_i,v_j,\cdots,0)=\frac{1}{2}h\nu_1+\cdots+(v_i+\frac{1}{2})h\nu_i+(v_j+\frac{1}{2})h\nu_j\cdots+\frac{1}{2}h\nu_n \quad (3—10)$$

二、分子振动能级的跃迁

在通常情况下，分子大都处于振动的基态，当吸收电磁辐射后，可发生下述振动能级的跃迁。

1. 由基态跃迁到基频能级

当分子由振动的基态跃迁至基频能级时，其能量升高，假定能量升高至 E'：

$$\begin{aligned}E' &= E(0,0,\cdots,1,\cdots,0)-E(0,0,\cdots,0)\\ &=[\frac{1}{2}h\nu_1+\cdots+(1+\frac{1}{2})h\nu_i+\cdots+\frac{1}{2}h\nu_n]-(\frac{1}{2}h\nu_1+\frac{1}{2}h\nu_2+\cdots+\frac{1}{2}h\nu_n)\\ &=h\nu_i\end{aligned} \quad (3—11)$$

分子升高的能量就是分子吸收电磁波的能量，若被吸收的电磁波的频率为 ν'，则

$$E'=h\nu' \quad (3—12)$$

于是

$$h\nu_i=h\nu'$$

则

$$\nu_i=\nu' \quad (3—13)$$

当分子从基态跃迁到基频能级时，分子吸收电磁波，但不是

吸收任意电磁波，只能吸收其频率等于第 i 个简正振动的频率的电磁波，也就是说，由 $v=0$ 到 $v=1$ 的基频跃迁所产生的吸收峰的频率就是该简正振动的振动频率。

2．由基态跃迁到泛频能级

同理可知，当分子吸收电磁波，由基态跃迁到泛频能级时，其吸收的电磁波的频率一定是第 i 个简正振动的振动频率的 v_i 倍。

3．由基态跃迁到组频能级

当分子由基态跃迁到组频能级时，所吸收电磁波的频率 ν 应为

$$\nu = v_i\nu_i + v_j\nu_j \tag{3—14}$$

设

$$v_i = 1$$
$$v_j = 1$$

则

$$\nu = \nu_i + \nu_j \tag{3—15}$$

假设分子吸收电磁波后，第 i 个简正振动，由 $v=0$ 激发至 $v_i=1$，第 j 个简正振动也由 $v=0$ 激发至 $v_j=1$，则分子所吸收电磁波的频率应为第 i 个简正振动的频率与第 j 个简正振动的频率之和。

三、振动光谱选律

对于任何一个简正振动，由 $v=0$ 到 $v=1$ 的跃迁几率最大，其余跃迁的几率都很小，所以本章只讨论基频跃迁的选律。

1．红外选律

分子吸收电磁波的跃迁一般是电偶极跃迁，跃迁的几率取决于跃迁矩积分 M_{01}。

$$M_{01} = \int \psi(1)\mu\,\psi\,(0)\,\mathrm{d}\tau \qquad (3-16)$$

式中 M_{01}是基频跃迁矩，即简正振动由基态跃迁至基频能级时的跃迁矩；$\psi(0)$是简正振动的基态波函数；$\psi(1)$是简正振动的基频(第一激发态)波函数；μ 是分子的偶极矩，μ 是一个矢量，在直角坐标系有 μ_x，μ_y 和 μ_z 3 个分量；$\mathrm{d}\tau$ 是构型空间的体积元，积分在整个构形空间进行。

若 $M_{01}=0$，即 $\mu_x=\mu_y=\mu_z=0$，跃迁是禁阻的。

若 $M_{01}\neq 0$，即 μ_x，μ_y 和 μ_z 至少有一个不为 0，则跃迁是允许的。

从电子光谱选律的讲述中，我们已经知道群论为判断跃迁矩积分是否为零提供了一个十分简便的方法。

用群论语言表示红外选律：若是直积 $\Gamma_{\psi(1)}\otimes\Gamma_{\mu}\otimes\Gamma_{\psi(0)}$ 中含有分子所属点群全对称不可约表示，则此简正振动是红外活性的；若是直积 $\Gamma_{\psi(1)}\otimes\Gamma_{\mu}\otimes\Gamma_{\psi(0)}$ 中不包含分子所属点群的全对称不可约表示，则此简正振动是红外禁阻的，即红外非活性。

基频跃迁的两个态之一是振动的基态 $\psi(0)$，群的所有对称操作都使 $\psi(0)$不变，因此任何一个振动基态的 $\psi(0)$都是分子所属点群的全对称不可约表示，而振动的激发态 $\psi(1)$则具有简正振动本身所属的不可约表示，偶极矩分量 μ_x，μ_y 和 μ_z 所属的不可约表示则是分子所属点群中 x，y 和 z 所对应的不可约表示。

2. 拉曼选律

拉曼选律可以用下面的跃迁矩积分表示：

$$M_{01} = \int \psi(1)\alpha\psi(0)\mathrm{d}\tau \qquad (3-17)$$

式中 α 为分子的极化率，其它符号意义同前。

极化率反映了在电场中分子内电子云发生变形的能力，这种变形可用诱导偶极矩 μ 量度，所以极化率可由下式定义：

$$\mu = \alpha E \qquad (3\text{—}18)$$

式中 μ 是诱导偶极矩，E 是外电场。

一般，诱导偶极矩有 3 个分量 μ_x，μ_y 和 μ_z。每个分量都和电场分量 E_x，E_y 和 E_z 有关，因而分量表示式为

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \qquad (3\text{—}19)$$

写成矩阵方程的形式为

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \qquad (3\text{—}20)$$

式(3—20)中包含 9 个分量的矩阵就是极化率，这种特殊形式的量称为张量，极化率就是一种张量。没有光学活性的分子，极化率张量是对称的，即 $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$，$\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$，$\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$。因此，共有 6 个独立分量，即 α_{xx}，α_{yy}，α_{zz}，α_{xy}，α_{xz}和 α_{yz}。这 6 个分量分别按 x^2，y^2，z^2，xy，xz 和 yz 的方式进行变换，这些二次函数的对称性可由分子所属点群的特征标表查得。

对于基频跃迁矩 $M_{01} = \int \psi(1)\alpha\psi(0)d\tau$ 来说，由于极化率 α 是坐标的二次函数，其 6 个分量 α_{x^2}，α_{y^2}，α_{z^2}，α_{xy}，α_{xz}和 α_{yz}可以写

出 6 个积分式，M_{01} 等于这 6 个积分之和。如果 6 个式子中，有一个积分式不等于零，则由 $\psi(0)$ 至 $\psi(1)$ 的跃迁是拉曼允许的。由于 α 的六个分量分别与 x^2, y^2, z^2, xy, xz 和 yz 具有相同的不可约表示；$\psi(0)$ 具有所属点群的全对称不可约表示，$\psi(1)$ 具有简正振动本身所属的不可约表示，所以只要

$$\Gamma_{\psi(1)} \otimes \begin{pmatrix} \Gamma_{x^2} \\ \Gamma_{y^2} \\ \Gamma_{z^2} \\ \Gamma_{xy} \\ \Gamma_{xz} \\ \Gamma_{yz} \end{pmatrix} \otimes \Gamma_{\psi(0)}$$

中含有全对称不可约表示，则 M_{01} 不等于 0，此简正振动就是拉曼活性的；若不含有全对称不可约表示，则 M_{01} 等于 0，此简正振动就是拉曼非活性的。

例3-3　判断水分子 A_1 和 B_2 简正振动的红外和拉曼活性。

(1) 红外光谱。

查 C_{2v} 点群特征标表得

$$\Gamma_{\mu_x} = \Gamma_x = B_1$$

$$\Gamma_{\mu_y} = \Gamma_y = B_2$$

$$\Gamma_{\mu_z} = \Gamma_z = A_1$$

又知

$$\Gamma_{\psi(0)} = A_1$$

$$\Gamma_{\psi(1)} = A_1 \text{ 和 } B_2$$

对于 A_1 简正振动：

$$\Gamma_{\psi(1)} \otimes \Gamma_{\mu} \otimes \Gamma_{\psi(0)} = A_1 \otimes \begin{pmatrix} \Gamma_{\mu_x} \\ \Gamma_{\mu_y} \\ \Gamma_{\mu_z} \end{pmatrix} \otimes A_1$$

$$= A_1 \otimes \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} \otimes A_1 = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{pmatrix}$$

因为直积中含有全对称不可约表示，所以 A_1 简正振动是红外活性的。

对于 B_2 简正振动：

$$\Gamma_{\psi(1)} \otimes \Gamma_{\mu} \otimes \Gamma_{\psi(0)} = B_2 \otimes \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} \otimes A_1 = \begin{pmatrix} A_2 \\ A_1 \\ B_2 \end{pmatrix}$$

由此可见，B_2 简正振动也是红外活性的。

(2) 拉曼光谱。

查 C_{2v}点群特征标表得

$$\Gamma_{\alpha_{x^2}} = \Gamma_{x^2} = A_1$$
$$\Gamma_{\alpha_{y^2}} = \Gamma_{y^2} = A_1$$
$$\Gamma_{\alpha_{z^2}} = \Gamma_{z^2} = A_1$$
$$\Gamma_{\alpha_{xy}} = \Gamma_{xy} = A_2$$
$$\Gamma_{\alpha_{xz}} = \Gamma_{xz} = B_1$$

$$\Gamma_{\alpha_{yz}} = \Gamma_{yz} = B_2$$

对于 A_1 简正振动：

$$\Gamma_{\psi(1)} \otimes \Gamma_{\alpha} \otimes \Gamma_{\psi(0)} = A_1 \otimes \begin{pmatrix} A_1 \\ A_1 \\ A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} \otimes A_1 = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_1 \\ A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix}$$

因直积中含有全对称不可约表示，所以 A_1 简正振动是拉曼活性的。

对于 B_2 简正振动：

$$\Gamma_{\psi(1)} \otimes \Gamma_{\alpha} \otimes \Gamma_{\psi(0)} = B_2 \otimes \begin{pmatrix} A_1 \\ A_1 \\ A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} \otimes A_1 = \begin{pmatrix} B_2 \\ B_2 \\ B_2 \\ B_1 \\ A_2 \\ A_1 \end{pmatrix}$$

由此可知，B_2 简正振动也是拉曼活性的。

例 3－4　判断 CO_2 分子简正振动 Σ_g^+，Σ_u^+ 和 Π_u 的红外和拉曼活性。

(1) 判断红外活性。

已知　　$\Gamma_{\psi(0)} = \Sigma_g^+$

$$\Gamma_{\psi(1)} = \Sigma_g^+, \Sigma_u^+ \text{ 和 } \Pi_u$$

查 $D_{\infty h}$点群特征标表，可知

$$\Gamma_{\mu(x,y)} = \Gamma_{(x,y)} = \Pi_u$$
$$\Gamma_{\mu_z} = \Gamma_z = \Sigma_u^+$$

① 对于 Σ_g^+：

$$\Gamma_{\psi(1)} \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_{\psi(0)} = \Sigma_g^+ \otimes \begin{pmatrix} \Pi_u \\ \Sigma_u^+ \end{pmatrix} \otimes \Sigma_g^+ = \begin{pmatrix} \Pi_u \\ \Sigma_u^+ \end{pmatrix}$$

无全对称不可约表示 Σ_g^+，故 CO_2 的 Σ_g^+ 简正振动为红外非活性。

② 对于 Σ_u^+：

$$\Gamma_{\psi(1)} \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_{\psi(0)} = \Sigma_u^+ \otimes \begin{pmatrix} \Pi_u \\ \Sigma_u^+ \end{pmatrix} \otimes \Sigma_g^+ = \begin{pmatrix} \Pi_g \\ \Sigma_g^+ \end{pmatrix}$$

有全对称不可约表示 Σ_g^+，故 Σ_u^+ 简正振动为红外活性。

③ 对于 Π_u：

$$\Gamma_{\psi(1)} \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_{\psi(0)} = \Pi_u \otimes \begin{pmatrix} \Pi_u \\ \Sigma_u^+ \end{pmatrix} \otimes \Sigma_g^+$$

$$
=\begin{pmatrix} \Delta_g + \Sigma_g^- + \Sigma_g^+ \\ \Pi_g \end{pmatrix}
$$

直积中含有 Σ_g^+，故 Π_u 简正振动为红外活性。

(2) 判断拉曼活性。

查表可知

$$
\Gamma_{(x^2+y^2)} = \Sigma_g^+
$$

$$
\Gamma_{z^2} = \Sigma_g^+
$$

$$
\Gamma_{(xz,yz)} = \Pi_g
$$

$$
\Gamma_{(x^2-y^2,xy)} = \Delta_g
$$

① 对于 Σ_g^+：

$$
\Gamma_{\psi(1)} \otimes \Gamma_\alpha \otimes \Gamma_{\psi(0)} = \Sigma_g^+ \otimes \begin{pmatrix} \Sigma_g^+ \\ \Sigma_g^+ \\ \Pi_g \\ \Delta_g \end{pmatrix} \otimes \Sigma_g^+ = \begin{pmatrix} \Sigma_g^+ \\ \Sigma_g^+ \\ \Pi_g \\ \Delta_g \end{pmatrix}
$$

含有 Σ_g^+，故 Σ_g^+ 简正振动为拉曼活性。

② 对于 Σ_u^+：

$$
\Gamma_{\psi(1)} \otimes \Gamma_\alpha \otimes \Gamma_{\psi(0)} = \Sigma_u^+ \otimes \begin{pmatrix} \Sigma_g^+ \\ \Sigma_g^+ \\ \Pi_g \\ \Delta_g \end{pmatrix} \otimes \Sigma_g^+ = \begin{pmatrix} \Sigma_u^+ \\ \Sigma_u^+ \\ \Pi_u \\ \Delta_u \end{pmatrix}
$$

无 Σ_g^+，故 Σ_u^+ 简正振动为拉曼非活性。

③ 对于 Π_u：

$$\Gamma_{\psi(1)} \otimes \Gamma_{\mu} \otimes \Gamma_{\psi(0)} = \Pi_u \otimes \begin{pmatrix} \Sigma_g^+ \\ \Sigma_g^+ \\ \Pi_g \\ \Delta_g \end{pmatrix} \otimes \Sigma_g^+$$

$$= \begin{pmatrix} \Pi_u \\ \Pi_u \\ \Delta_u + \Sigma_u^+ + \Sigma_u^- \\ \Pi_u + \Phi_u \end{pmatrix}$$

无 Σ_g^+，故 Π_u 简正振动为拉曼非活性。

通过上述分析可知，红外选律和拉曼选律对 CO_2 分子得到了互相排斥的结果，即

Σ_u^+	红外活性	拉曼非活性
Π_u	红外活性	拉曼非活性
Σ_g^+	红外非活性	拉曼活性

这就是说，在 CO_2 分子的红外光谱和拉曼光谱上不可能在同一频率处同时观察到基频跃迁的谱带，即这两张光谱上没有基频跃迁的重合带。这一结果对于有对称中心的分子普遍成立，这是因为，对于有对称中心的分子而言，$\psi(0)$必定是 g 对称的(因为它必须是全对称的)，偶极矩 μ 必定是 u 对称的(因 i 操作必使 x,y 和 z 变成 $-x,-y$ 和 $-z$)，极化率 α 必定是 g 对称的(因坐标的二次函数在 i 操作下必定不变)，因而为使跃迁矩积分式(3—16)和式(3—17)中的被积函数是全对称的，红外活性的振动必须为 u 对称，而拉曼活性的振动则必须为 g 对称。这一结论被称为互斥定理，对判断分子的构型常常极为有用。

例如，XeF_4 分子的蒸气红外光谱和固体拉曼光谱分别见图3—5和图3—6。图3—5中的实线和虚线是用不同长度(10cm和60cm)样品池所测得的谱图。全部谱带的归属见表3—9。

表3—9 XeF_4 振动光谱的归属

频率，cm^{-1}	活性	归属	
123	红外活性	ν_7	基频跃迁
235	拉曼活性	ν_2	基频跃迁
291	红外活性	ν_3	基频跃迁
442	拉曼活性	$2\nu_5$	倍频跃迁(基频跃迁非活性)
502	拉曼活性	ν_4	基频跃迁
543	拉曼活性	ν_1	基频跃迁
586	红外活性	ν_6	基频跃迁
1105	红外活性	$\nu_4+\nu_6$	组频跃迁
1136	红外活性	$\nu_1+\nu_6$	组频跃迁

图3—7是 XeF_4 的简正振动模式(画出简正振动模式的方法，详见本章第三节)。

由图3—5和图3—6可见，全部谱带不相重合，根据互斥定理，因而可以判断 XeF_4 分子必定是四方平面型(D_{4h}点群)，而不可能是四面体型(T_d 点群)，因为前者有对称中心，而后者没有。图3—5上586cm^{-1}谱带的双峰可能是二重简并振动(E_u，见图3—7)和转动发生偶合所致，291cm^{-1}谱带的11cm^{-1} ± 1cm^{-1}的分裂大概是 $Q-R$ 间隔，可以用来计算键长。

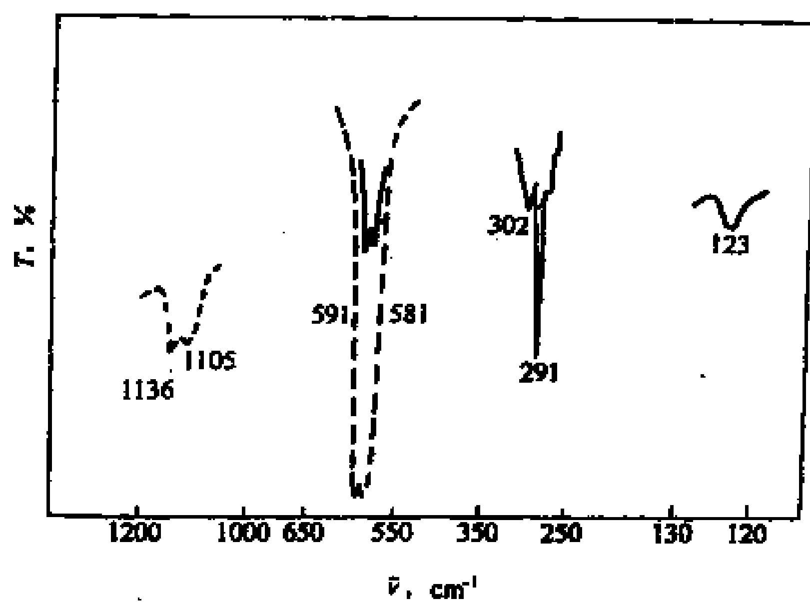


图 3—5　XeF_4 蒸气的红外光谱

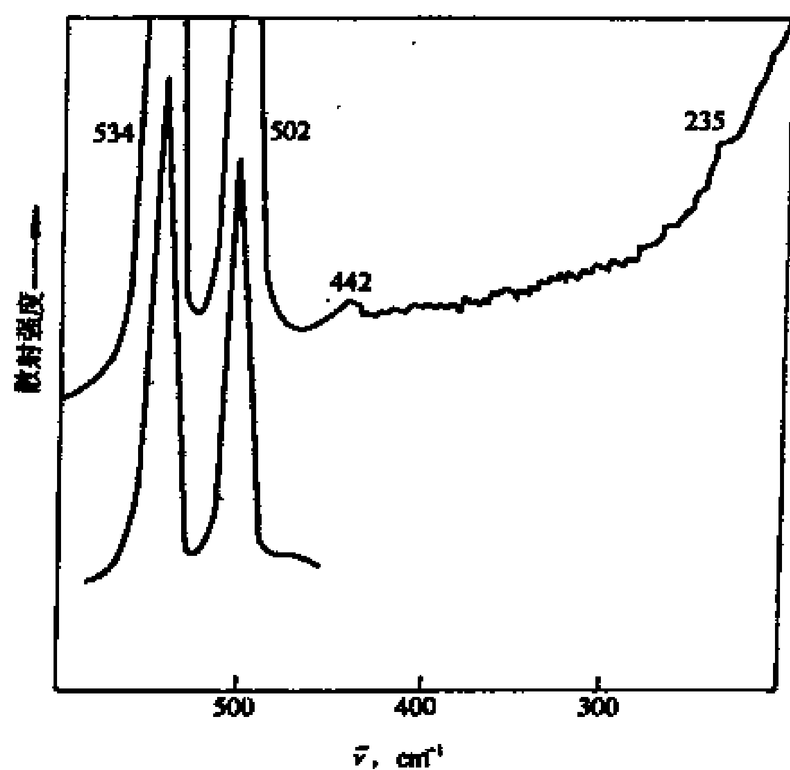


图 3—6　XeF_4 固体的 Raman 光谱

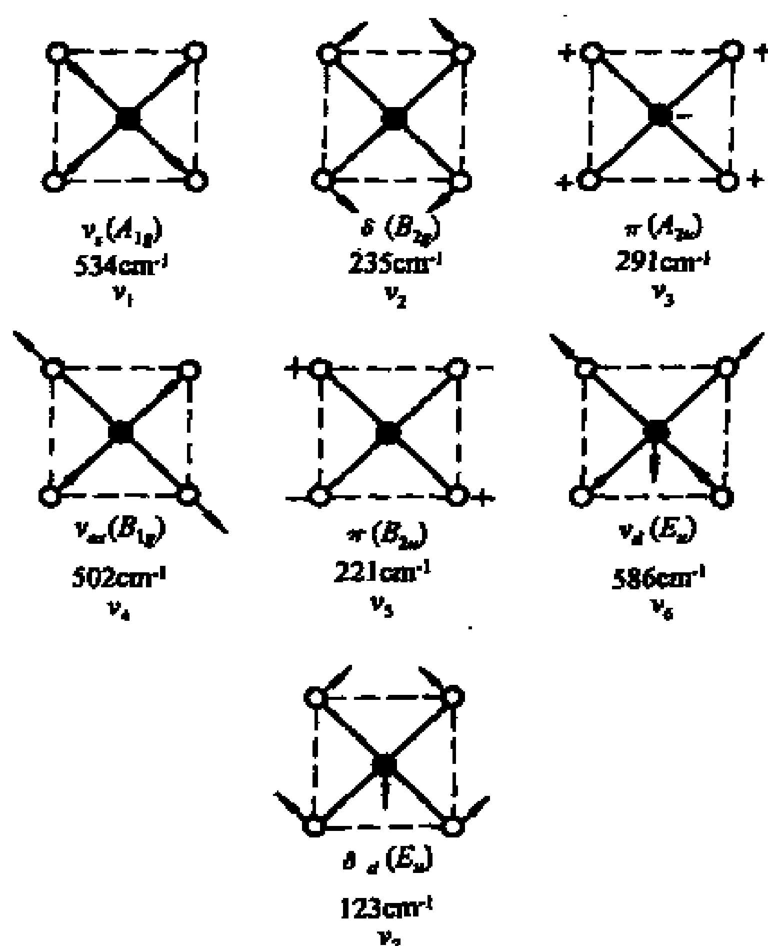


图 3—7　XeF_4 的简正振动模式

3. 判断红外活性和拉曼活性的简便方法

1）方法原理

对红外光谱而言，我们知道，判断红外活性的依据是：$\Gamma_{\psi(1)}\otimes\Gamma_{\mu}\otimes\Gamma_{\psi(0)}$ 直积表示中一定要含有全对称不可约表示，而确定其直积是否含有全对称不可约表示，则是件非常容易的事。

因为 $\Gamma_{\psi(0)}$ 一定为分子所属点群的全对称不可约表示，所以

$$\Gamma_{\psi(1)}\otimes\Gamma_{\mu}\otimes\Gamma_{\psi(0)}=\Gamma_{\psi(1)}\otimes\Gamma_{\mu}$$

只要 Γ_μ 里面也包含 $\Gamma_{\psi(1)}$，则 $\Gamma_{\psi(1)} \otimes \Gamma_\mu$ 才可能含有全对称不可约表示（两个相同不可约表示的直积等于全对称不可约表示）。而

$$\begin{aligned}\Gamma_\mu &= \Gamma_{\mu_x} + \Gamma_{\mu_y} + \Gamma_{\mu_z} \\ &= \Gamma_x + \Gamma_y + \Gamma_z\end{aligned}$$

因此，Γ_x、Γ_y 和 Γ_z 三者之中只要有一个含有 $\Gamma_{\psi(1)}$，则此简正振动就是红外活性的，而 Γ_x，Γ_y 和 Γ_z 就是直角坐标 x，y 和 z 所对应的不可约表示，可从分子所属点群的特征标表中查到，于是，可得如下判断红外活性的简便方法：

如果受激的简正振动与直角坐标 x，y，z 中的一个或几个具有相同的不可约表示，则此简正振动是红外活性的。

拉曼光谱与红外光谱的不同之处，就是 $\Gamma_{\psi(1)} \otimes \Gamma_\alpha \otimes \Gamma_{\psi(0)}$ 中的 Γ_α 是特征标表中直角坐标的二次函数，即 x^2，y^2，z^2，xy，xz 和 yz 所属的不可约表示。根据与上面红外光谱完全一样的论证，可得如下判断拉曼活性的简便方法：

如果受激的简正振动与直角坐标的二次函数 x^2，y^2，z^2，xy，xz 和 yz 中的一个或几个具有相同的不可约表示，则此简正振动是拉曼活性的。

2）具体步骤

（1）判断红外活性的具体步骤：

① 确定简正振动所属不可约表示。

② 从分子所属点群的特征标表中，查出 Γ_x，Γ_y 和 Γ_z 所属的不可约表示。

③ 观看 Γ_x，Γ_y 和 Γ_z 所属的不可约表示是否和简正振动的不可约表示相同，只要 Γ_x，Γ_y 和 Γ_z 中有一个与简正振动的不可约表示相同，则此简正振动就是红外活性的。

例 3－5　用简便方法判断 BCl_3 简正振动 A_1'，E' 和 A_2'' 的红外活性。

已知 $\Gamma_{振} = \Gamma_{\psi(1)} = A_1' + E' + A_2''$

又知 BCl_3 分子属于 D_{3h} 点群，查 D_{3h} 点群特征标表，可得

$$\Gamma_{\mu(x,y)} = \Gamma_{(x,y)} = E'$$
$$\Gamma_{\mu_z} = \Gamma_z = A_2''$$

所以

$$\Gamma_{\mu} = E' + A''_2$$

因 Γ_{μ} 中不含有 A_1'，所以 A_1' 是红外非活性的。

因 Γ_{μ} 中含有 E'，所以 E' 是红外活性的。

因 Γ_{μ} 中含有 A_2''，所以 A_2'' 是红外活性的。

(2) 判断拉曼活性的具体步骤：

① 确定简正振动所属不可约表示。

② 从特征标表中，查出 Γ_{α} 所属的不可约表示。

③ 观看 Γ_{α} 所属的不可约表示是否和简正振动的不可约表示相同，只要有，则此简正振动就是拉曼活性的。

例 3－6　判断 CO_2 分子简正振动 Σ_g^+，Σ_u^+ 和 Π_u 的拉曼活性。

已知 $\Gamma_{振} = \Gamma_{\psi(1)} = \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ + \Pi_u$

查 $D_{\infty h}$ 点群特征标表，可知

$$\Gamma_{\alpha_{x^2+y^2}} = \Gamma_{x^2+y^2} = \Sigma_g^+$$
$$\Gamma_{\alpha_{z^2}} = \Gamma_{z^2} = \Sigma_g^+$$

$$\Gamma_{a(xz,yz)} = \Gamma_{(xz,yz)} = \Pi_g$$
$$\Gamma_{a(x^2-y^2,xy)} = \Gamma_{(x^2-y^2,xy)} = \Delta_g$$

所以 $\Gamma_a = \Sigma_g^+ + \Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g$

因 Γ_a 中含有Σ_g^+，所以 Σ_g^+ 是拉曼活性的。

因 Γ_a 中不含Σ_u^+，所以 Σ_u^+ 是拉曼非活性的。

因 Γ_a 中不含Π_u，所以 Π_u 是拉曼非活性的。

第三节　内坐标和对称坐标

一、内　坐　标

1．内坐标

分子振动是分子内各原子相互位置发生变化的结果，从化学观点来看，主要是键长和键角的变化。这样，就有必要把直角位移坐标的变化，改为键长和键角这样一些量的变化，我们称这些坐标为内坐标。内坐标是描述分子内部构形的坐标，它表征分子形状离开平衡构形的变化，而不考虑分子作为一个整体在空间的位置和取向，因此它仅描述分子振动，而不涉及分子整体的移动和转动。

内坐标包括键伸缩，键角弯曲(或平面内弯曲)，平面外弯曲(或键面外弯曲)和键扭转(或键扭曲)4 种。

键伸缩坐标用 Δr 表示，它描述原子间平衡距离的变化，即键长的变化。

键角弯曲坐标用 $\Delta\alpha$ 表示，它描述具有共用原子的两个键的夹角变化。

平面外弯曲坐标用 $\Delta\beta$ 表示，它描述当 3 个或多个键会聚于同一原子时，如果这些键共面时，某一键与其它两键所决定的

平面之间角度对平衡位置的变化。

键扭转坐标用 Δt 表示，它描述由原子 1,2,3 和原子 2,3,4 所决定的两平面间夹角对于平衡位置的变化。原子 1,2,3,4 依序呈非线性连接。

图 3—8 是这四种内坐标的图示。

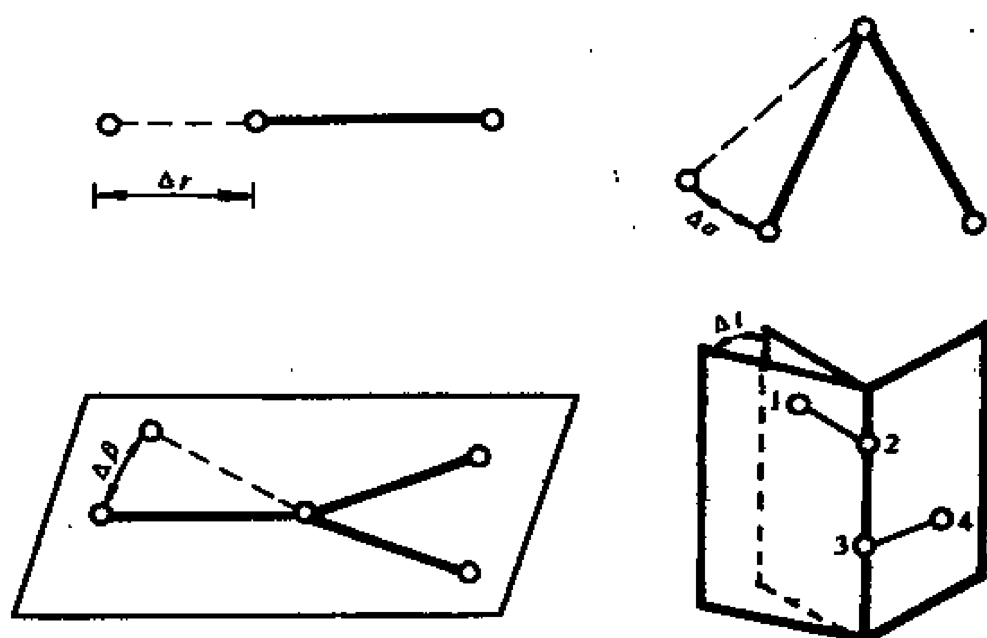


图 3—8 内坐标图示

2. 以内坐标为基，进行简正振动的对称性分析

本章第一节所述的简正振动对称性分析，只能获取分子 $3N-6$（非线性分子）或 $3N-5$（线性分子）个简正振动的对称性，并不能区分出伸缩振动和弯曲振动所属不可约表示，但以内坐标为基进行简正振动分析，就可将伸缩振动区分出来。下面以 H_2O 分子为例，介绍以内坐标为基进行简正振动对称性分析的方法。

1) 求伸缩振动所属不可约表示

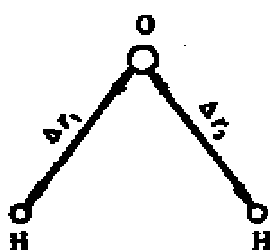


图 3—9 水的伸缩坐标

以 H_2O 分子的两个伸缩坐标 Δr_1 和 Δr_2 为基(见图 3—9),求伸缩振动的可约表示,即在 C_{2v} 点群对称操作作用下,看这两个伸缩坐标是如何变换的,得到一个特征标。如在 E 作用下,两个伸缩坐标 Δr_1 与 Δr_2 位置没动,则特征标为 2;在 C_2 作用下,Δr_1 与 Δr_2 交换位置,两者都动,则特征标为 0。同理可得,在 $\sigma_v(xz)$ 作用下,特征标为 0。在 $\sigma_v'(yz)$ 作用下,特征标为 2,将这四个特征标结合起来就是 H_2O 分子伸缩振动的可约表示,见表 3—10。

表 3—10 水分子伸缩振动的可约表示

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
$\Gamma_{伸}$	2	0	0	2

利用约化公式将 $\Gamma_{伸}$ 约化,得

$$\Gamma_{伸} = A_1 + B_2$$

也就是说,H_2O 分子有两个伸缩振动,一个属于 A_1 不可约表示,另一个属于 B_2 不可约表示。

2) 求平面内弯曲振动所属不可约表示

以 H_2O 分子的键角弯曲坐标 $\Delta\alpha_1$ 和 $\Delta\alpha_2$ 为基(见图 3—10),求平面内弯曲振动的可约表示,见表 3—11。

表 3—11 水分子面内弯曲振动的可约表示

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\Gamma_{内}$	2	0	0	2

利用约化公式，将 $\Gamma_{内}$ 约化，得

$$\Gamma_{内} = A_1 + B_2$$

这个结果并不表示 H_2O 分子有两个平面内弯曲振动 A_1 和 B_2，因为用 $\Delta\alpha_1$ 和 $\Delta\alpha_2$ 为基求出的不只是平面内弯曲振动，还包括平面内转动，只有画出对称坐标图才能将二者区分开。

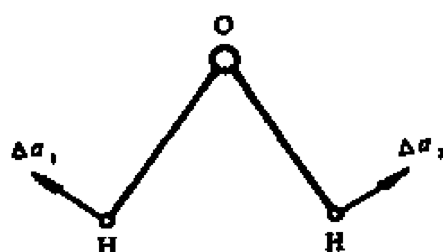


图 3—10 水的键角弯曲坐标

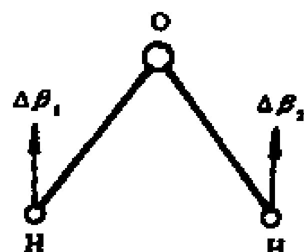


图 3—11 水的面外弯曲坐标

注：Δβ 表示箭头垂直于纸面

3) 求平面外弯曲振动所属不可约表示

以 H_2O 分子的两个平面外弯曲坐标 $\Delta\beta_1$ 和 $\Delta\beta_2$ 为基（见图 3—11），求可约表示，见表 3—12。

表 3—12 水分子面外弯曲振动的可约表示

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\Gamma_{外}$	2	0	0	−2

约化后得

$$\Gamma_{外} = A_2 + B_1$$

A_2 和 B_1 不一定属于简正振动，也可能属于出平面的转动，需画出简正振动图示方可区分。

二、对 称 坐 标

1. 对称坐标的形成

对称坐标是内坐标的线性组合，具有正交归一的性质，将内坐标变换为对称坐标的工具是投影算符。

投影算符的定义式为

$$\hat{P}_i = \sum_R \chi_i^R R \quad (3\text{—}21)$$

式中 $\hat{P}_i$ 是 i 不可约表示的投影算符，χ_i^R 是第 i 个不可约表示 R 对称操作的特征标，R 是操作 R 的算符。

该式的意义是：把投影算符作用在一个基上，等于把各个对称操作分别作用在同一基上，再把作用的结果分别乘上特征标 χ_i^R，然后对群的全部操作 R 求和，所得结果就是与 i 不可约表示对称性匹配的函数，即为 i 不可约表示的对称坐标，用 S_i 表示。由此得到的对称性匹配函数一般有本征函数的意义，常常还要进行归一化。

对称坐标 S_i 可表示为，

$$S_i = N\hat{P}_i D_k \quad (3\text{—}22)$$

式中 N 为归一化因子，D_k 为内坐标。

例如，用投影算符建造 H_2O 分子 A_1 伸缩振动的对称坐标。

将投影算符作用于 H_2O 分子的键伸缩坐标 Δr_1 上，即

$$S_{A_1} = \hat{P}_{A_1}\Delta r_1 = \sum_R \chi_{A_1}^R R\Delta r_1 = [\chi_{A_1}^E E + \chi_{A_1}^{C_2} C_2 + \chi_{A_1}^{\sigma_v(xz)}\sigma_v(xz) + \chi_{A_1}^{\sigma_v(yz)}\sigma_v(yz)]\Delta r_1$$

$$= 1E\Delta r_1 + 1C_2\Delta r_1 + 1\sigma_v(xz)\Delta r_1 + 1\sigma_v(yz)\Delta r_1$$

$$= 2\Delta r_1 + 2\Delta r_2 \approx \Delta r_1 + \Delta r_2$$

所以，A_1 的对称坐标是 $\Delta r_1 + \Delta r_2$。

如果将投影算符作用于 Δr_2 上，其结果也是 $\Delta r_1 + \Delta r_2$。这就是说若干个等价的基，将投影算符作用于其中的任何一个基上都可得到其对称坐标。

2. 简正振动模式的建造

在本章第一节中，我们曾画出 H_2O 和 CO_2 分子的简正振动模式，但是并没有交待它们是如何得来的，本节将介绍建造简正振动模式的方法。具体步骤如下：

第一步，以分子的内坐标为基，进行简正振动的对称性分析。

第二步，将投影算符分别作用于 $\Gamma_{伸}$，$\Gamma_{内}$ 和 $\Gamma_{外}$ 所属不可约表示，以建造其简正振动模式。

下面仍以 H_2O 分子为例。

我们曾以 H_2O 分子的内坐标为基，进行简正振动的对称性分析，得知

$$\Gamma_{伸} = A_1 + B_2$$

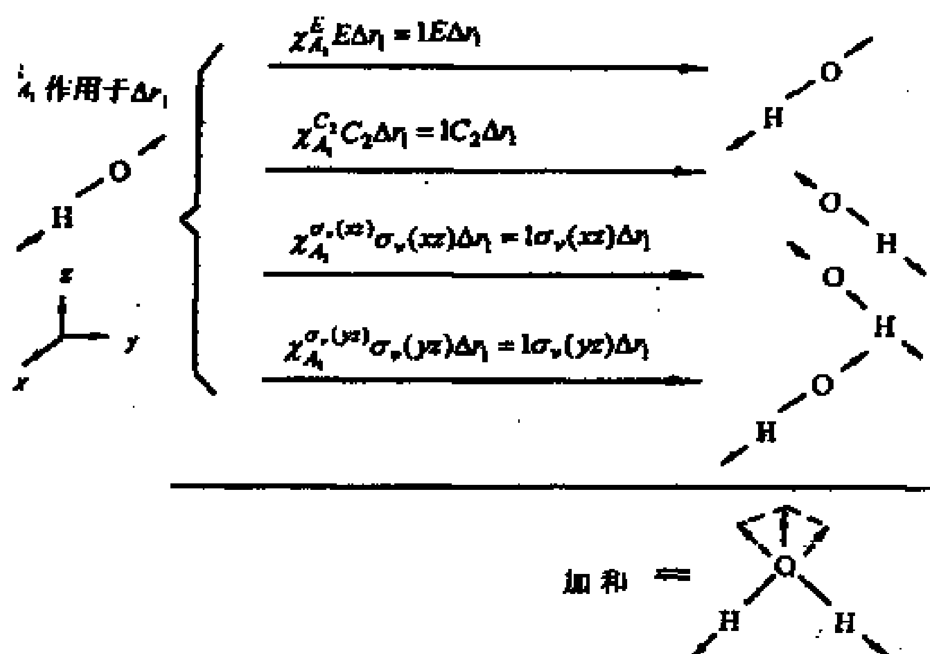
$$\Gamma_{内} = A_1 + B_2$$

$$\Gamma_{外} = A_2 + B_1$$

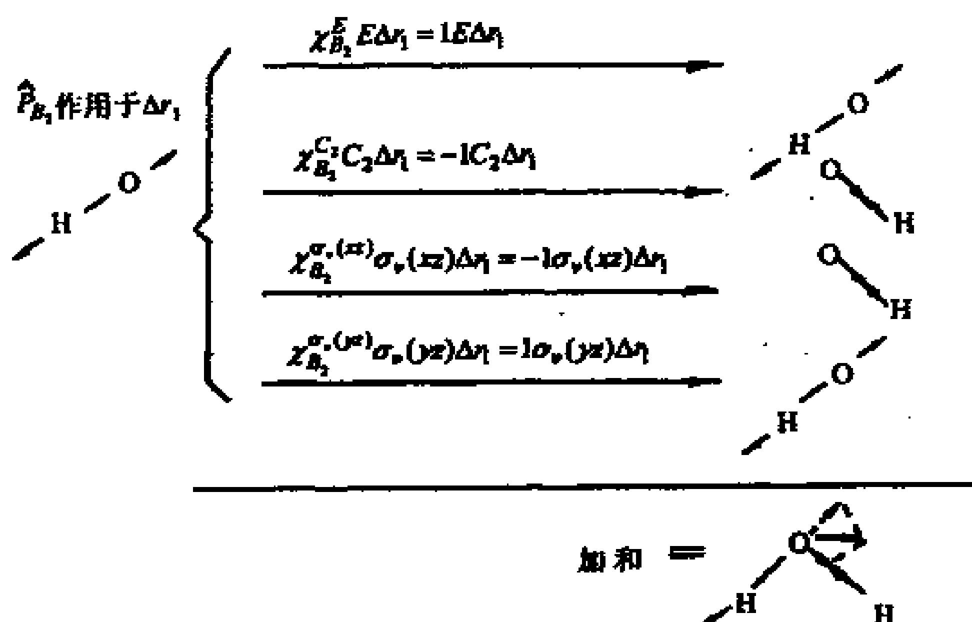
同时也知道在 $\Gamma_{内}$ 和 $\Gamma_{外}$ 中还包括转动，只有画出简正振动模式后，才能将其区分出来。

(1) 建造 H_2O 分子伸缩振动模式。

① 画出 A_1 伸缩振动模式：

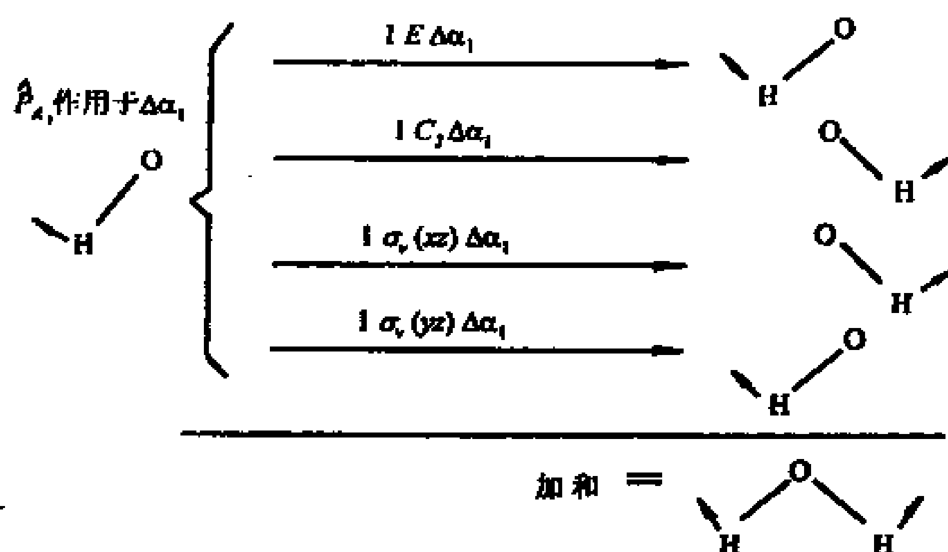


②画出 B_2 伸缩振动模式：



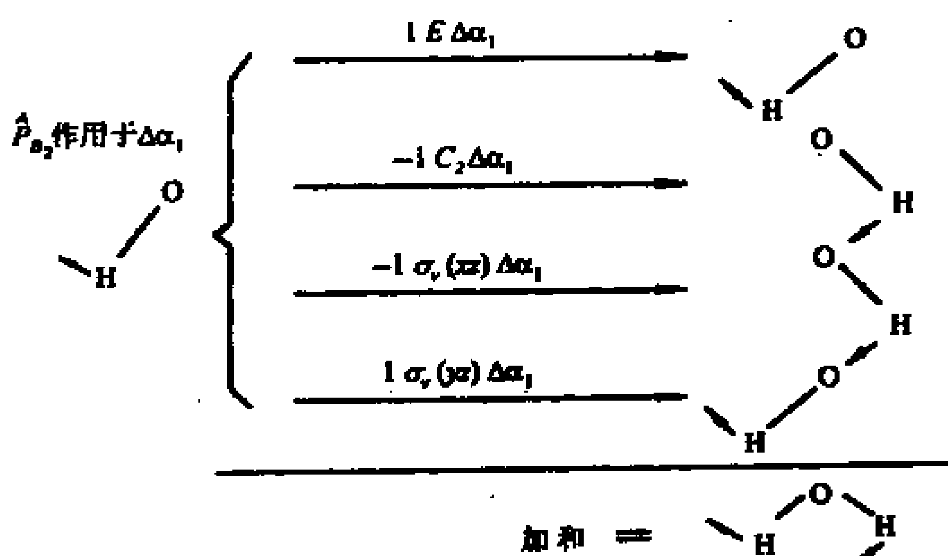
(2)建造 H_2O 分子平面内弯曲振动模式。

①画出 A_1 图示：



从上面的图示可知，A_1 为平面内弯曲振动。

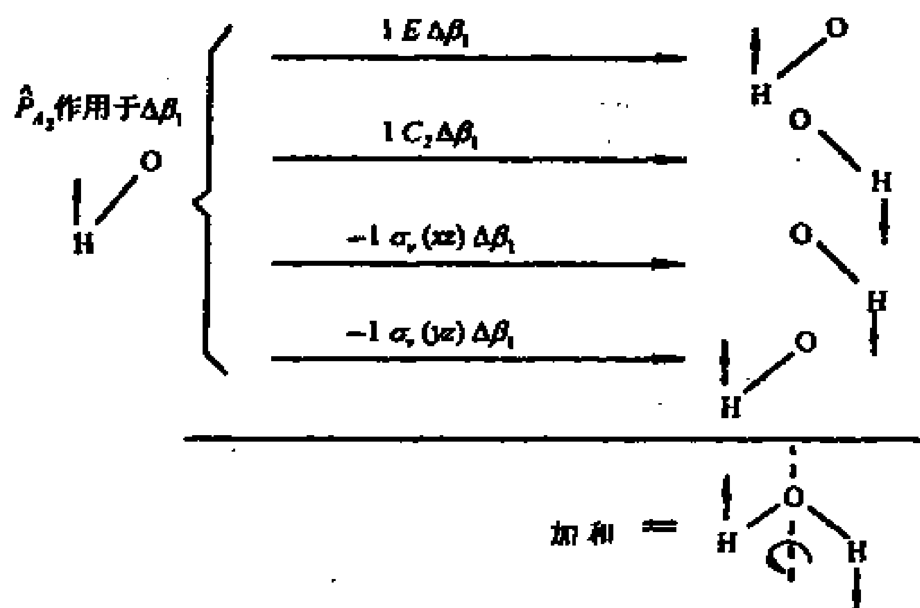
②画出 B_2 图示：



从图示可以看出，B_2 不是振动，而是绕 x 轴的转动，即 B_2 为 R_x。

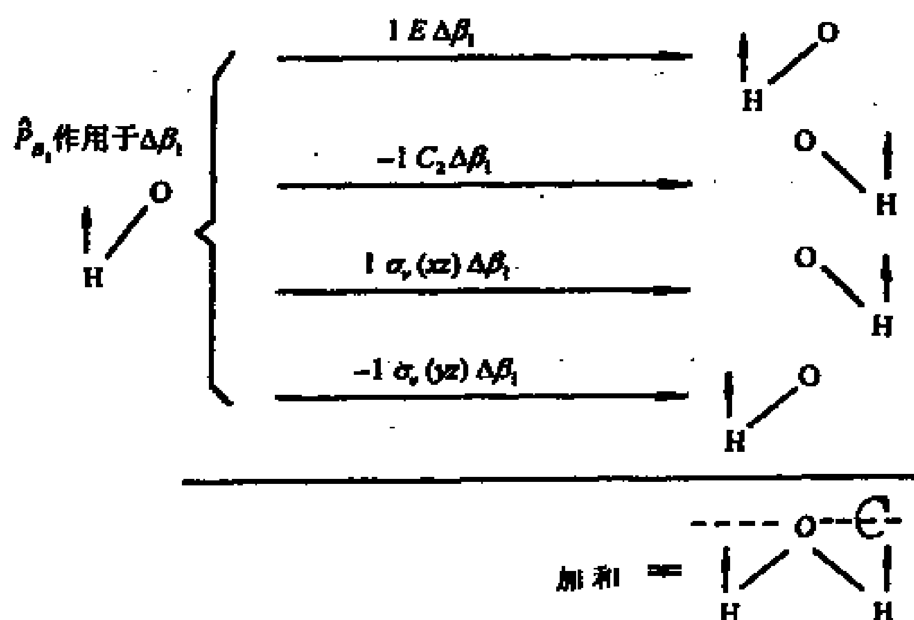
(3) 建造平面外弯曲振动模式。

①画出 A_2 图示：



由图示可知，A_2 为绕 z 轴转动，即 R_z。

② 画出 B_1 图示：



由图示可知，B_1 为绕 y 轴转动，即 R_y。

3. 求对称坐标的简便方法

1)简便方法

(1) 将循环群的虚数形式变为实数形式。

一个分子只有一个对称元素 C_n，这样的点群就叫循环群。

在循环群中，除 C_1，C_2 点群外，其余点群 E 的特征标都是虚数形式，因此需将其变为实数形式。

例 3－7　将 C_4 点群 E 的特征标变为实数形式

C_4	E	C_4	$C_2(C_4^2)$	C_4^3	
A	1	1	1	1	
B	1	-1	1	-1	
E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	i $-i$	-1 -1	$-i$ i	a 行 b 行

变换方法：

a 行 $+$ b 行	2	0	-2	0	c 行
a 行 $-$ b 行	0	$2i$	0	$-2i$	d 行

化简：

c 行 $\div 2$	1	0	-1	0
d 行 $\div 2i$	0	1	0	-1

于是 E 的特征标的实数形式就变为

C_4	E	C_4	$C_2(C_4^2)$	C_4^3
A	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1
E	$\begin{cases}1\\0\end{cases}$	0 1	-1 0	0 -1

例 3-8 将 C_3 点群的特征标变为实数形式

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε ε^*	ε^* ε

如为 C_n 点群，则 $\varepsilon = e^{2\pi i/n}$

对于 C_3 点群，则 $\varepsilon = e^{2\pi i/3}$，根据欧拉公式，可将 ε 和 ε^* 写成下述形式：

$$\varepsilon = e^{2\pi i/3} = \cos\frac{2\pi}{3} + i\sin\frac{2\pi}{3}$$

$$= -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\varepsilon^* = e^{-2\pi i/3} = \cos\frac{2\pi}{3} - i\sin\frac{2\pi}{3}$$

$$= -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2}$$

根据上述变换，于是 E 变为

$$E\begin{cases}1 & -\frac{1}{2}+i\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}-i\frac{\sqrt{3}}{2} & a\text{行}\\ 1 & -\frac{1}{2}-i\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}+i\frac{\sqrt{3}}{2} & b\text{行}\end{cases}$$

a行 + b行	2	-1	-1	c行
a行 − b行	0	$\sqrt{3}i$	$-\sqrt{3}i$	d行

化简

d行 $\div\sqrt{3}i$	0	1	-1

经过上述变换，可得 C_3 点群 E 的实数形式为

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	$\begin{cases}2\\0\end{cases}$	-1 1	-1 -1

(2) 用循环群(子群)不可约表示的投影算符代替亲群不可约表示投影算符求对称坐标。

2) 简便方法的运用

下面以四方平面型 XeF_4 分子为例，说明如何用简便方法求其简正振动的对称坐标及图示。

XeF_4 分子是四方平面型，属于 D_{4h}点群，其简正振动数目 = $3N-6=3\times5-6=9$，因此应有 9 个简正振动模式。

(1) 以位移坐标为基，进行简正振动的对称性分析。

图 3—12 是 XeF_4 分子的坐标系和对称要素，简正振动的对称性分析见表 3—13。

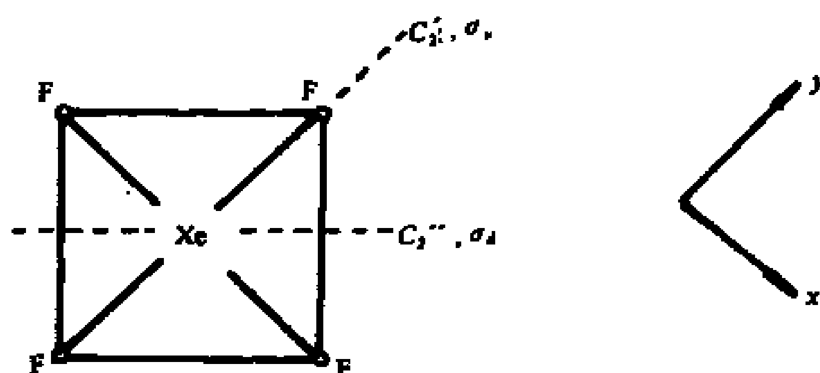


图 3—12　XeF_4 的坐标系和对称要素

表 3—13　XeF_4 的简正振动对称性分析

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{xyz}	3	1	−1	−1	−1	−3	−1	1	1	1
不动原子数	5	1	1	3	1	1	1	5	3	1
$\Gamma_{总}$	15	1	−1	−3	−1	−3	−1	5	3	1
$\Gamma_{平}$	3	1	−1	−1	−1	−3	−1	1	1	1
$\Gamma_{转}$	3	1	−1	−1	−1	3	1	−1	−1	−1
$\Gamma_{振}$	9	−1	1	−1	1	−3	−1	5	3	1

利用约化公式，将 $\Gamma_{振}$ 约化，得

$$\Gamma_{振} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + B_{2u} + A_{2u} + 2E_u$$

(2) 以内坐标为基，进行简正振动的对称性分析。

图 3—13 是 XeF_4 分子的内坐标图示，简正振动的对称性分析见表 3—14。

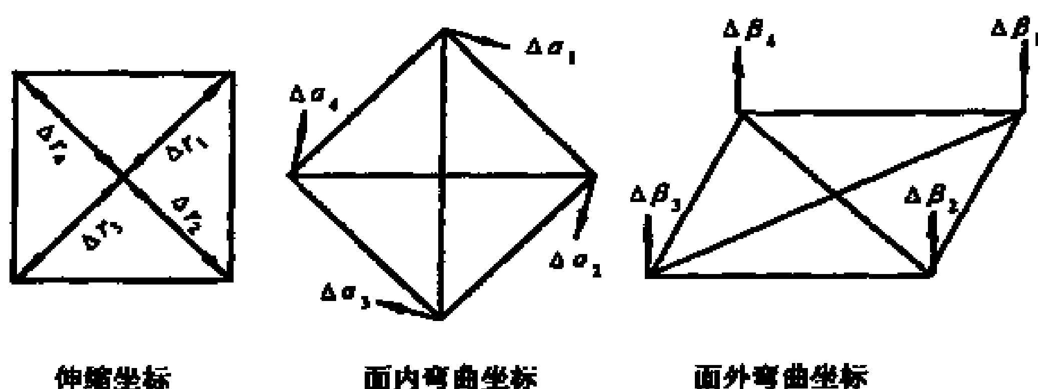


图 3—13　XeF_4 分子内坐标图示

表 3—14　以内坐标为基的简正振动对称性分析结果

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{伸}$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0
$\Gamma_{内}$	4	0	0	−2	0	0	0	4	−2	0
$\Gamma_{外}$	4	0	0	−2	0	0	0	−4	2	0

利用约化公式约化后得：

$$\Gamma_{伸} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$
$$\Gamma_{内} = A_{2g} + B_{2g} + E_u$$
$$\Gamma_{外} = A_{2u} + B_{2u} + E_g$$

$$\begin{aligned}\Gamma_{赘} &= (\Gamma_{伸} + \Gamma_{内} + \Gamma_{外}) - \Gamma_{振} \\ &= [(A_{1g} + B_{1g} + E_u) + (A_{2g} + B_{2g} + E_u) + \\ &\quad (A_{2u} + B_{2u} + E_g)] - (A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + \\ &\quad B_{2u} + A_{2u} + 2E_u) \\ &= A_{2g} + E_g\end{aligned}$$

通过上述分析可知，XeF_4 分子有 4 个伸缩振动，包括非简并的 A_{1g}，B_{1g}，以及二重简并的 E_u；有 3 个面内弯曲振动，包括

B_{2g}及二重简并的E_u；有 2 个面外弯曲振动 A_{2u}和B_{2u}。

(3) 判断红外和拉曼活性。

已知

$$\Gamma_{\phi(1)} = \Gamma_{伸} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$
$$\Gamma_{\phi(1)} = \Gamma_{内} = B_{2g} + E_u$$
$$\Gamma_{\phi(1)} = \Gamma_{外} = A_{2u} + B_{2u}$$

查 D_{4h}点群的特征标表可得，

$$\Gamma_\mu \begin{cases} \Gamma_{\mu(x,y)} = \Gamma_{(x,y)} = E_u \\ \Gamma_{\mu z} = \Gamma_z = A_{2u} \end{cases}$$

$$\Gamma_\alpha \begin{cases} \Gamma_{\alpha x^2+y^2,z^2} = \Gamma_{x^2+y^2,z^2} = A_{1g} \\ \Gamma_{\alpha x^2-y^2} = \Gamma_{x^2-y^2} = B_{1g} \\ \Gamma_{\alpha xy} = \Gamma_{xy} = B_{2g} \\ \Gamma_{\alpha(xz,yz)} = \Gamma_{(xz,yz)} = E_g \end{cases}$$

对于伸缩振动，E_u 是红外活性，A_{1g}和B_{1g}是拉曼活性。

对于面内弯曲振动，E_u 是红外活性，B_{2g}是拉曼活性。

对于面外弯曲振动，A_{2u}是红外活性。

由此可知，XeF_4 的红外光谱上应该有 3 个基频吸收峰，有 5 个简正振动模式，即二重简并的 E_u 伸缩振动，二重简并的 E_u 面内弯曲振动和非简并的A_{2u}面外弯曲振动。XeF_4 的拉曼光谱上也有 3 个基频峰，对应的简正振动分别为 A_{1g} 和 B_{1g} 伸缩振动，以及 B_{2g}面内弯曲振动。

(4) 建造简正振动的对称坐标及图示。

用简便方法建造 XeF_4 分子对称坐标时，需用子群 C_4 不可

约表示的投影算符代替亲群 D_{4h} 不可约表示的投影算符，即用 C_4 点群中的 A 代替 D_{4h} 点群中的 A_{1g}，A_{2g}，A_{1u}，和 A_{2u}：用 C_4 中的 B 代替 D_{4h} 中的 B_{1g}，B_{2g}，B_{1u}，和 B_{2u}；用 C_4 中的 E 代替 D_{4h} 中的 E_g 和 E_u。

① 建造 XeF_4 伸缩振动的对称坐标和图示。

已知

$$\Gamma_{伸} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

$$\begin{aligned} S_{A_{1g}} &= \hat{P}_A \Delta r_1 = \sum_R \chi_A^R R \Delta r_1 \\ &= \chi_A^E E \Delta r_1 + \chi_A^{C_4} C_4 \Delta r_1 + \chi_A^{C_2} C_2 \Delta r_1 + \chi_A^{C_4^3} C_4^3 \Delta r_1 \\ &= 1E\Delta r_1 + 1C_4\Delta r_1 + 1C_2\Delta r_1 + 1C_4^3\Delta r_1 \\ &= \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 \end{aligned}$$

由此可知 A_{1g} 伸缩振动的对称坐标为 $\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4$，其振动模式如图 3—14 所示。$A_{1g}$ 为对称伸缩振动，谱峰位于 543cm^{-1}，是拉曼基频峰。

$$\begin{aligned} S_{B_{1g}} &= \hat{P}_B \Delta r_1 = \sum_R \chi_B^R R \Delta r_1 \\ &= 1E\Delta r_1 - 1C_4\Delta r_1 + 1C_2\Delta r_1 - 1C_4^3\Delta r_1 \\ &= \Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4 \end{aligned}$$

B_{1g} 伸缩振动的对称坐标为 $\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4$，其振动模式如图 3—15 所示。$B_{1g}$ 为反对称伸缩振动，谱峰位于 502cm^{-1}，是拉曼基频峰。

$$\begin{aligned} S_{E_u}^{(1)} &= \hat{P}_E^{(1)} \Delta r_1 \\ &= 1E\Delta r_1 + 0C_4\Delta r_1 - 1C_2\Delta r_1 + 0C_4^3\Delta r_1 \\ &= \Delta r_1 - \Delta r_3 \end{aligned}$$

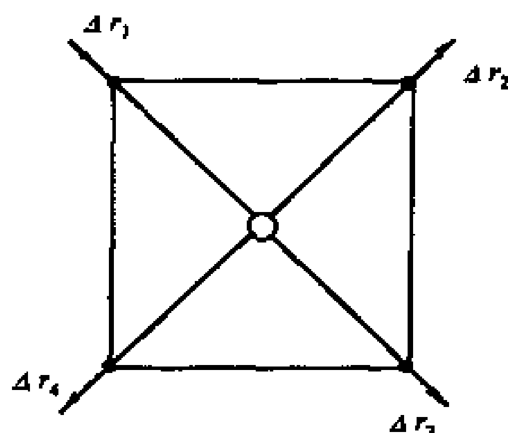


图 3—14　A_{1g}伸缩振动模式

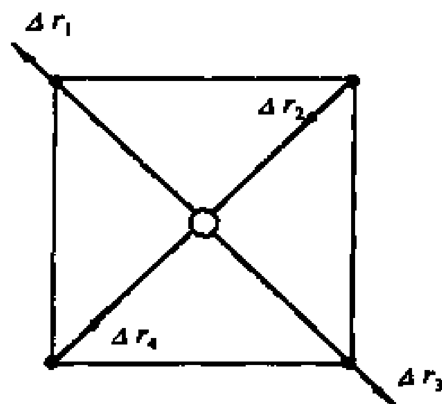


图 3—15　B_{1g}伸缩振动模式

$$S_{E_u}^{(2)} = \hat{P}_E^{(2)} \Delta r_1$$
$$= 0E\Delta r_1 + 1C_4\Delta r_1 + 0C_2\Delta r_1 - 1C_4^3\Delta r_1$$
$$= \Delta r_2 - \Delta r_4$$

利用 $S_{E_u}^{(1)}$ 和 $S_{E_u}^{(2)}$ 的线性组合得到 $S_{E_u}^{(1)\prime}$ 和 $S_{E_u}^{(2)\prime}$ 可能是一个更方便的表示。

$$S_{E_u}^{(1)\prime} = S_{E_u}^{(1)} + S_{E_u}^{(2)}$$
$$= \Delta r_1 - \Delta r_3 + \Delta r_2 - \Delta r_4$$
$$= \Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4$$
$$S_{E_u}^{(2)\prime} = S_{E_u}^{(1)} - S_{E_u}^{(2)}$$
$$= \Delta r_1 - \Delta r_3 - \Delta r_2 + \Delta r_4$$
$$= \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4$$

$S_{E_u}^{(1)\prime}$ 和 $S_{E_u}^{(2)\prime}$ 的简正振动模式如图 3—16 所示。

可以观察到 $S_{E_u}^{(1)\prime}$ 与 $S_{E_u}^{(2)\prime}$ 两个简正振动模式只是方向不同，振动能量是相同的，即振动频率是一样的，所以是二重简并的，只出现一个谱带。

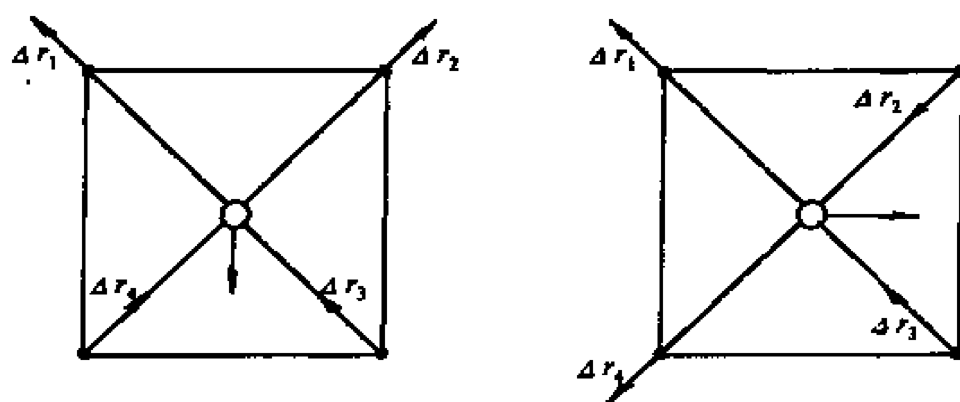


图 3—16 $S_{E_u}^{(1)Y}$ 和 $S_{E_u}^{(2)Y}$ 简正振动模式

由上述分析可知，E_u 是二重简并的伸缩振动，其对称坐标为 $\Delta r_1+\Delta r_2-\Delta r_3-\Delta r_4$ 和 $\Delta r_1-\Delta r_2-\Delta r_3+\Delta r_4$，谱峰位于 586cm^{-1}，是红外基频峰。

② 建造 XeF_4 面内弯曲振动的对称坐标和图示。

已知

$$\Gamma_{内}=B_{2g}+E_u$$

$$\begin{aligned}S_{B_{2g}}&=\hat{P}_B\,\Delta\alpha_1\\&=1E\Delta\alpha_1-1C_4\Delta\alpha_1+1C_2\Delta\alpha_1-1C_4^3\Delta\alpha_1\\&=\Delta\alpha_1-\Delta\alpha_2+\Delta\alpha_3-\Delta\alpha_4\end{aligned}$$

B_{2g} 的对称坐标为 $\Delta\alpha_1-\Delta\alpha_2+\Delta\alpha_3-\Delta\alpha_4$，其振动模式如图 3—17 所示。$B_{2g}$ 是拉曼基频峰，位于 235cm^{-1} 处。

$$\begin{aligned}S_{E_u}^{(1)}&=\hat{P}_E^{(1)}\,\Delta\alpha_1\\&=1E\Delta\alpha_1+0C_4\Delta\alpha_1-1C_2\Delta\alpha_1+0C_4^3\Delta\alpha_1\\&=\Delta\alpha_1-\Delta\alpha_3\end{aligned}$$

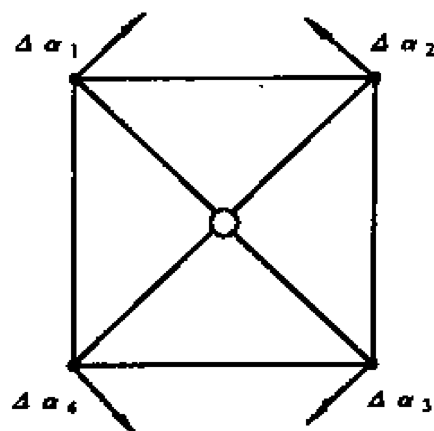


图 3—17　B_{2g}面内弯曲振动模式

$$
\begin{aligned}
S_{E_u}^{(2)} &= \hat{P}_E^{(2)}\,\Delta\alpha_1 \\
&= 0E\Delta\alpha_1 + 1C_4\Delta\alpha_1 + 0C_2\Delta\alpha_1 - 1C_4^3\Delta\alpha_1 \\
&= \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_4
\end{aligned}
$$

将 $S_{E_u}^{(1)}$ 与 $S_{E_u}^{(2)}$ 线性组合得 $S_{E_u}^{(1)'}$ 和 $S_{E_u}^{(2)'}$

$$
\begin{aligned}
S_{E_u}^{(1)'} &= S_{E_u}^{(1)} + S_{E_u}^{(2)} \\
&= \Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_3 + \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_4 \\
&= \Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3 - \Delta\alpha_4
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
S_{E_u}^{(2)'} &= S_{E_u}^{(1)} - S_{E_u}^{(2)} \\
&= \Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_3 - \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_4 \\
&= \Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3 + \Delta\alpha_4
\end{aligned}
$$

$S_{E_u}^{(1)'}$ 和 $S_{E_u}^{(2)'}$ 简正振动模式如图 3—18 所示。

由此可见，E_u 为二重简并的面内弯曲振动，其对称坐标为

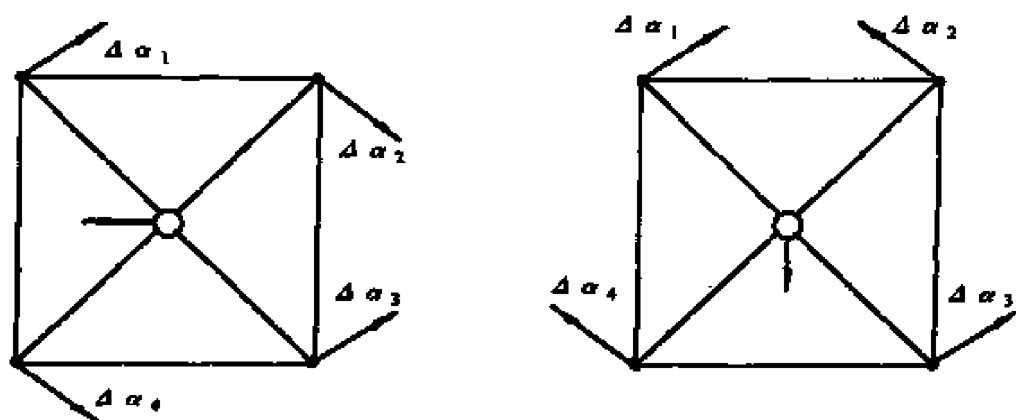


图 3—18 $S_{E_u}^{(1)Y}$ 和 $S_{E_u}^{(2)Y}$ 简正振动模式

$\Delta\alpha_1+\Delta\alpha_2-\Delta\alpha_3-\Delta\alpha_4$ 和 $\Delta\alpha_1-\Delta\alpha_2-\Delta\alpha_3+\Delta\alpha_4$，谱峰位于 $123\mathrm{cm}^{-1}$，是红外基频峰。

③ 建造 XeF_4 面外弯曲振动的对称坐标和图示。

已知

$$\Gamma_{外}=A_{2u}$$

$$\begin{aligned}S_{A_{2u}}&=\hat{P}_A\,\Delta\beta_1\\&=1E\Delta\beta_1+1C_4\Delta\beta_1+1C_2\Delta\beta_1+1C_4^3\Delta\beta_1\\&=\Delta\beta_1+\Delta\beta_2+\Delta\beta_3+\Delta\beta_4\end{aligned}$$

$S_{A_{2u}}$ 的对称坐标为 $\Delta\beta_1+\Delta\beta_2+\Delta\beta_3+\Delta\beta_4$，其振动模式如图 3—19 所示。$A_{2u}$ 是红外基频峰，位于 $291\mathrm{cm}^{-1}$ 处。

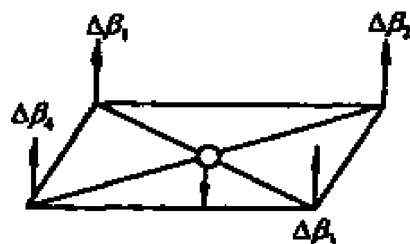


图 3—19 $S_{A_{2u}}$ 面外弯曲振动模式

第四节 简正振动的频率计算

简正振动的频率取决于体系的动能和势能，动能是由组成分子的各原子的质量及其在分子中的几何排列所决定，而势能是由各原子间的相互作用产生的，用力常数来描述。

计算简正振动的频率，以 Wilson 所发展的 *GF* 矩阵法最为流行，该法系分别求出分子振动的动能和势能，通过 Lagrange 方程，建立体系的久期方程。首先需选取坐标系，常用的有直角位移坐标系，内坐标系（自然振动坐标系）和对称坐标系等。选取坐标系后，即可按 Wilson 法建立分子的动能矩阵 G。然后选取力场建立 F 矩阵（势能矩阵），求出分子振动的 G 矩阵和 F 矩阵后即可列出久期方程，解久期方程即可求出本征值（振动频率）和本征矢量（振动振幅）。

一、直角位移坐标与总动能

在引入内坐标处理振动问题之前，先选择直角位移坐标作为所研究体系的坐标。

分子中的每个原子都在各自的平衡位置附近不停地振动，都具有各自的动能和势能。若一个分子由 N 个原子组成，则对第一个原子有 3 个位移坐标 x_1，y_1 和 z_1，第二个原子的位移坐标为 x_2，y_2 和 z_2，…，第 N 个原子的位移坐标为 x_N，y_N 和 z_N，若将位移坐标 x_1，y_1，z_1，…，x_N，y_N 和 z_N 写成 x_1，x_2，x_3，…，x_{3N-2}，x_{3N-1} 和 x_{3N} 的表示形式，则对以后问题的处理是方便的。

包含移动，转动和振动能贡献的分子总动能为各原子的动能之和，可表示为：

$$2\bar{T} = (m_1\dot{x}_1^{\ 2} + m_1\dot{x}_2^2 + m_1\dot{x}_3^2) + (m_2\dot{x}_4^2 + m_2\dot{x}_5^2 + m_2\dot{x}_6^2) + \cdots + (m_N\dot{x}_{3N-2}^2 + m_N\dot{x}_{3N-1}^2 + m_N\dot{x}_{3N}^2) \tag{3—23}$$

式中 $\bar{T}$ 为分子的总动能，以区别分子的纯振动能 T；m_1，m_2，…，m_N 分别为第一，第二直至第 N 个原子的质量。

式(3—23)是一个二次式，可以表示为矩阵的乘积

$$2\bar{T} = \dot{X}^T M \dot{X} \tag{3—24}$$

式中 $\dot{X}$ 是一个单列矩阵，矩阵元是 $3N$ 个 x 坐标的时间微商，即

$$\dot{X} = \begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \\ \cdots \\ \dot{x}_{3N-2} \\ \dot{x}_{3N-1} \\ \dot{x}_{3N} \end{bmatrix}$$

$\dot{X}^T$ 是 $\dot{X}$ 的转置矩阵，

$$\dot{X}^T = [\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3, \cdots, \dot{x}_{3N-2}, \dot{x}_{3N-1}, \dot{x}_{3N}]$$

在总动能的表示式中可以看到不存在交叉项，所以 M 是原子质量的对角矩阵，即

$$
M = \begin{bmatrix} m_1 & & & & & & & & & \\ & m_1 & & & & & & 0 & & \\ & & m_1 & & & & & & & \\ & & & m_2 & & & & & & \\ & & & & m_2 & & & & & \\ & & & & & m_2 & & & & \\ & & & & & & \ddots & & & \\ & & 0 & & & & & m_N & & \\ & & & & & & & & m_N & \\ & & & & & & & & & m_N \end{bmatrix}
$$

二、以内坐标表示的动能

分子的总动能中除包括振动动能外，还包括移动和转动动能，后者是我们不感兴趣的，因此，在处理纯振动问题时，引入一套内坐标将是方便的。

用内坐标描述分子的总动能时自动排除了移动和转动动能，对于一个含 N 个原子的非线性分子，需要选取的内坐标数是$(3N-6)$个，线性分子是$(3N-5)$个。

因为分子内键长和键角的变化都可以写成原子的直角位移坐标的变化，所以需求出，直角位移坐标与内坐标的变换关系。

设 D_k 为某个内坐标，将其写成直角位移坐标的形式是

$$
D_k = \sum_i B_i{}^k x_i + \frac{1}{2}\sum_{ij} B_{ij}{}^k x_i x_j + \text{高次项} \qquad (3\text{—}25)
$$

对于微小位移，即振幅不大时，二次和高次项都可以忽略，只剩下式(3—25)的第一项，写成矩阵的形式，则为

$$
D = BX \qquad (3\text{—}26)
$$

式中 D 是内坐标列向量矩阵，X 是直角位移坐标的列向量矩

阵，B 是由直角位移坐标 X 转换成内坐标 D 的变换矩阵，B 矩阵的矩阵元就是式(3—25)中的 B_i^k。显然 B 矩阵将有 $3N-6$ 行和 $3N$ 列，因为 B 矩阵不是方矩阵，所以不能求逆矩阵。但是为了研究问题的需要，人们总希望不仅能把内坐标表示为直角位移坐标，也希望能把直角位移坐标表示为内坐标，这就需要求 B 的逆矩阵 B^{-1}。

为此，需引入 6 个坐标，即 3 个移动坐标和 3 个转动坐标，把内坐标从 $3N-6$ 增加到 $3N$ 个，这样 D 和 X 都有 $3N$ 个分量，B 就成为方矩阵，使它可以求逆矩阵。即

$$X = B^{-1}D \tag{3—27}$$

当然这 6 个坐标的引入，仅仅是为了推导公式，因此，计算中并不需要保留它们。

把 $X = B^{-1}D$ 代入式(3—24)，即可得到用内坐标表示的动能表达式：

$$\begin{aligned} 2T &= \dot{X}^T M \dot{X} \\ &= \dot{D}^T (B^{-1})^T M B^{-1} \dot{D} \\ &= \dot{D}^T G^{-1} \dot{D} \end{aligned} \tag{3—28}$$

式中 T 是分子的纯振动能，$\dot{D}$ 是内坐标的一次微商单列矩阵，$\dot{D}^T$ 是 $\dot{D}$ 的转置矩阵，G^{-1} 是 G 的逆矩阵。

G 矩阵是由 Wilson 提出，其定义式为

$$G = B M^{-1} B^T \tag{3—29}$$

式中 M^{-1} 是总动能表示式(3—24)中对角矩阵 M 的逆矩阵，因此它也是一个对角矩阵，它的每一个非零矩阵元是对应的 M 矩

阵元的倒数。

比较式(3—28)和式(3—24)，可以看到当由内坐标表示振动动能时，矩阵 G^{-1}起着类似于直角位移坐标表示总动能时矩阵 M 的作用，因此 G 矩阵和原子的质量有关。

以上讨论了分子振动动能的表达式，下面将讨论如何建造 G 矩阵。

三、建造 G 矩阵

采用内坐标，分子的纯振动动能可以用 G 矩阵很简单地表示出来，即 $2T = \dot{D}^T G^{-1} \dot{D}$。因 $G = BM^{-1}B^T$，所以，在计算 G 矩阵之前，首先要计算出 B 矩阵。B 矩阵只和分子的几何构型有关，与分子内作用力等性质完全无关，所以只要知道分子的结构，就可以很容易计算出 B 矩阵。计算 B 矩阵有微分法和 Wilson 矢量法，此处只介绍 Wilson 矢量法。

在 $D = BX$ 表示式中，单列矩阵 X 有 $3N$ 个矩阵元，可以 3 个分为一组，共有 N 组。每一组与一个特定的原子相关联，第一组是第一个原子的直角位移坐标，第二组是第二个原子相应的直角位移坐标，如此等等。与第 t 个原子有关的 3 个矩阵元可看作是这个原子的位移矢量分量，称这个矢量为 $x^{(t)}$。用矩阵 B 前乘 X 得单列矩阵 D，它的 $3N-6$ 个矩阵元就是内坐标，特定的内坐标 D_i 是用 B 矩阵的第 i 行前乘单列矩阵 X 得出。像矩阵 X 的情况一样，这一行的 $3N$ 个矩阵元可认为 3 个为一组，共有 N 组。因此，D_i 是用 B 的第 i 行第一组乘 X 的第一组，B 的第 i 行的第二组乘 X 的第二组，…，B 的第 i 行的第 N 组乘 X 的第 N 组得到的。如果把 B 矩阵第 i 行第 t 组的 3 个矩阵元看作是一个矢量的分量，并用 $b_i^{(t)}$表示，那么第 t 个原子对 D_i 的贡献就是点积 $b_i^{(t)} \cdot x^{(t)}$。于是，内坐标 D_i 可相应地写成

$$D_i = \sum_{t=1}^{N} b_i^{(t)} \cdot x^{(t)} \tag{3—30}$$

现在再来考虑定义 G 矩阵的乘积 $BM^{-1}B^T$，正如 B 矩阵的第 i 行有组成矢量 $b_i^{(t)}$ 的 3 个矩阵元的一组一样，B^T 矩阵的第 j 列也有组成矢量 $b_j^{(t)}$ 的 3 个矩阵元。由计算乘积 $BM^{-1}B^T$ 看出，第 t 个原子对矩阵元 G_{ij} 的贡献为 $(b_i^{(t)} \cdot b_j^{(t)})/m_t$，因此 G 矩阵的矩阵元 G_{ij} 可写成

$$G_{ij} = \sum_{t=1}^{N} (b_i^{(t)} \cdot b_j^{(t)}) \frac{1}{m_t} \tag{3—31}$$

显然只要知道了分子的几何构型，利用式(3—31)就可以方便地建造 G 矩阵。

下面以常用的两种内坐标，即键伸缩和键角弯曲为例，说明 Wilson 矢量法的应用。

在应用式(3—31)建造 G 矩阵时，可以用分子中便于取向的单位矢量(例如沿键长方向)来表示 b 矢量，从而把 b 矢量之间的点积转换成这些单位矢量的点积，因而使式(3—31)的应用得以简化。

1) 键伸缩

首先考虑与键伸缩内坐标 Δr 有关的 b 矢量。

如图 3—20 所示，在键伸缩坐标中，只包含两个原子，用数 1 和数 2 表示两个原子间距离的增量 Δr，并引人沿键长指向的单位矢量 e_{21}，其方向（用下标次序表示）从原子 2 指向原子 1。因为其它原子的位移不影响 Δr，所以所有其它矢量 $b_{\Delta r}^{(\alpha)}$ （$\alpha \neq 1$，2）均为 0。因此，原子 1 的直角位移矢量 $x^{(1)}$ 对 Δr 的贡献显然是 $e_{21} \cdot x^{(1)}$。根据式(3—30)，这个贡献又是 $b_{\Delta r}^{(1)} \cdot x^{(1)}$，于是有

$$b_{\Delta r}{}^{(1)} \cdot x^{(1)} = e_{21} \cdot x^{(1)}$$

$$b_{\Delta r}{}^{(1)} = e_{21} \tag{3—32}$$

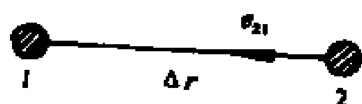


图 3—20　键伸缩

对于原子 2，直角位移矢量 $x^{(2)}$ 对 Δr 的贡献，其大小为 $e_{21} \cdot x^{(2)}$，但方向却与原子 1 的贡献相反。如果原子 1 的某一位移引起键伸长，则原子 2 的类似位移则使键缩短，因此可得出

$$b_{\Delta r}{}^{(2)} = -e_{21} \tag{3—33}$$

这样便求得了由式(3—31)计算 G 矩阵使用的矢量 $b_{\Delta r}{}^{(1)}$ 和 $b_{\Delta r}{}^{(2)}$ 的合适值。

2) 键角弯曲

其次，考虑与键角弯曲内坐标 $\Delta\alpha$ 有关的 b 矢量。

图 3—21 中两个键之间的夹角为 α，表示键角变化的内坐标可取作 $\Delta\alpha$，但实际上通常是包含一个长度量纲的因子，以使表示键角变化的内坐标和键伸缩内坐标的量纲一致。这个长度因子是任意的，但往往使用某个有关的键长，此处取 $r\Delta\alpha$ 作内坐标，其中 r 是原子 2 和原子 1 间的平衡长度。引入一个相应键角增大并垂直

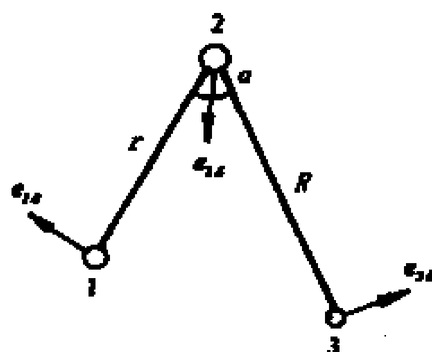


图 3—21　键角弯曲

于键 r 的单位矢量 $e_{1\delta}$。显然原子 1 的直角位移矢量 $x^{(1)}$ 对 $r\Delta\alpha$ 的贡献为 $e_{1\delta}\cdot x^{(1)}$，如前所述，它应当是 $b_{r\Delta\alpha}{}^{(1)}\cdot x^{(1)}$，从而得出 $b_{r\Delta\alpha}{}^{(1)}=e_{1\delta}$。但为了使用 Wilson 矢量法，须用键指向的单位矢量表示 $e_{1\delta}$，故引入单位矢量 e_{21}（由原子 2 指向原子 1）和 e_{23}（由原子 2 指向原子 3），应用图 3—22 所示的适当的矢量平行四边形，$e_{1\delta}$ 可分解成沿 e_{21} 和 $-e_{23}$ 方向的两个分量，于是

$$
\begin{aligned}
b_{r\Delta\alpha}{}^{(1)} &= e_{1\delta} \\
&= \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha}e_{21}-\frac{1}{\sin\alpha}e_{23} \\
&= \frac{1}{\sin\alpha}(\cos\alpha\ e_{21}-e_{23})
\end{aligned}
\qquad (3\text{—}34)
$$

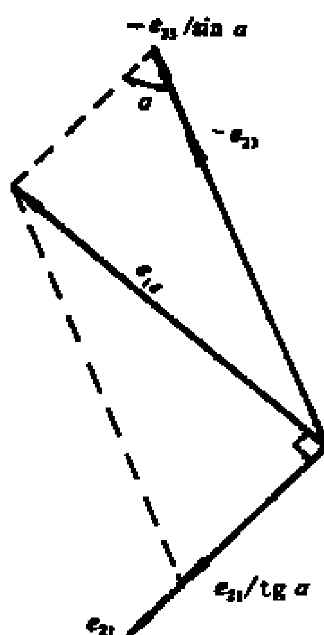


图 3—22　$e_{1\delta}$ 的矢量平行四边形

对于原子 3，除了位于长度 R 而不是 r 的键的末端外，其余情况和原子 1 类似。引入单位矢量 $e_{3\delta}$，其指向对应于角 α 的增

加。同样，原子 3 的直角位移矢量 $x^{(3)}$ 对内坐标 $r\Delta\alpha$ 也有贡献，由于键长不同，则这个贡献应为 $(r/R)e_{3\delta}\cdot x^{(3)}$，而不是 $e_{3\delta}\cdot x^{(3)}$，另一方面这个贡献又等于 $b_{r\Delta\alpha}{}^{(3)}\cdot x^{(3)}$，从而可得

$$b_{r\Delta\alpha}{}^{(3)}=\frac{r}{R}e_{3\delta}$$

用成键方向的单位矢量 e_{21} 和 e_{23} 表示 $e_{3\delta}$，由图 3—23 可以得到

$$\begin{aligned}b_{r\Delta\alpha}{}^{(3)}&=\frac{r}{R}e_{3\delta}\\&=\frac{r}{R}\left(\frac{e_{23}}{\mathrm{tg}\alpha}-\frac{e_{21}}{\sin\alpha}\right)\\&=\frac{r}{R}\cdot\frac{1}{\sin\alpha}(\cos\alpha\, e_{23}-e_{21})\end{aligned}\qquad(3\text{—}35)$$

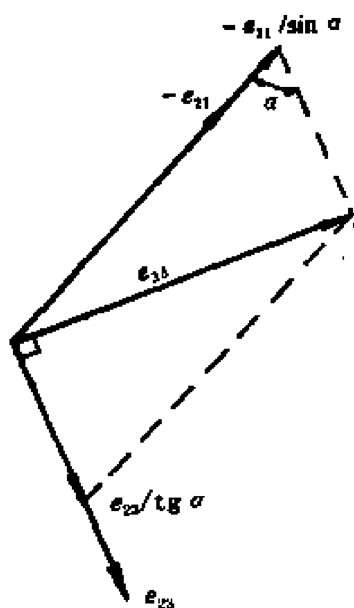


图 3—23　$e_{3\delta}$ 的矢量平行四边形

要完成键角增大内坐标的全部考虑，还须涉及原子2，原子2是两个键共有的，因此 $b_{r\Delta\alpha}{}^{(2)}$ 与3个原子都有关。设3个原子有相同的位移，即

$$x^{(1)} = x^{(2)} = x^{(3)} = x$$

它们对 $r\Delta\alpha$ 的贡献合起来是

$$b_{r\Delta\alpha}{}^{(1)} \cdot x + b_{r\Delta\alpha}{}^{(2)} \cdot x + b_{r\Delta\alpha}{}^{(3)} \cdot x$$

然而3个原子有相同位移意味着整个分子的移动，内坐标的数值应为0，故

$$b_{r\Delta\alpha}{}^{(1)} + b_{r\Delta\alpha}{}^{(2)} + b_{r\Delta\alpha}{}^{(3)} = 0 \qquad (3—36)$$

既然已经计算了用 e_{21} 和 e_{23} 表示的 $b_{r\Delta\alpha}{}^{(1)}$ 和 $b_{r\Delta\alpha}{}^{(3)}$，那么也可以使用这些结果求得同样以 e_{21} 和 e_{23} 表示的 $b_{r\Delta\alpha}{}^{(2)}$。设

$$b_{r\Delta\alpha}{}^{(2)} = ae_{21} + be_{23} \qquad (3—37)$$

将式(3—37)以及式(3—34)和式(3—35)表示的 b 矢量值代入式(3—36)，令 e_{21} 和 e_{23} 的系数和分别为0，即得

$$a = \frac{1}{\sin\alpha}\left(\frac{r}{R} - \cos\alpha\right)$$

$$b = \frac{1}{\sin\alpha}\left(1 - \frac{r}{R}\cos\alpha\right)$$

于是

$$b_{r\Delta\alpha}^{(2)}=\frac{1}{\sin\alpha}\left[\left(\frac{r}{R}-\cos\alpha\right)e_{21}+\left(1-\frac{r}{R}\cos\alpha\right)e_{23}\right] \quad (3\text{—}38)$$

由此可见，一旦分子的 b 矢量用沿成键方向的单位矢量表示以后，就可以应用式(3—31)写出构成 G 矩阵的诸矩阵元。

下面以三氯化磷分子 PCl_3 为例，说明 G 矩阵的建造过程。

建造 G 矩阵的具体步骤为：画出分子的几何构型；选取内坐标；求 b 矢量，并建立 b 矢量点积表；利用 $G_{ij}=\sum_{t=1}^{N}(b_i^{(t)}\cdot b_j^{(t)})\frac{1}{m_t}$ 公式，建造 G 矩阵。

(1) 画出 PCl_3 分子的几何构型。

PCl_3 分子具有三角锥结构，如图 3—24 所示。顶点的 P 原子分别和下标为 1,2,3 的 3 个 Cl 原子成键，键长依次为 r_1，r_2 和 r_3。平衡构型时 $r_1=r_2=r_3=r$。键角 α_1 是 Cl 原子 2 和 3 所成键的夹角，位于 r_1 键的对面，另外两个键角 α_2 和 α_3 用类似方法编号。

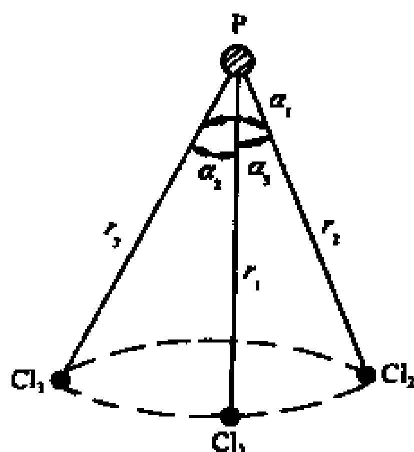


图 3—24 PCl_3 分子构型

(2)选取内坐标。

含有 4 个原子的 PCl_3 为非线性分子，它所具有的简正振动数目为 $3N-6=6$，因此需选取 6 个相互独立的内坐标，即

$D_1=\Delta r_1$，$D_2=\Delta r_2$，$D_3=\Delta r_3$，$D_4=r\Delta\alpha_1$，$D_5=r\Delta\alpha_2$，$D_6=r\Delta\alpha_3$。

(3) 建立 b 矢量点积表。

引入从顶点 P 分别到 Cl_1，Cl_2 和 Cl_3 键指向的 3 个单位矢量

e_1,e_2 和 e_3。利用式(3—32),式(3—33),式(3—34),式(3—35)和式(3—38)可以构成该问题的一个 b 矢量,如表 3—15 所示。

表 3—15 用键的单位矢量表示的 PCl_3 的 b 矢量

内坐标 \ 原子编号	Cl-1	Cl-2	Cl-3	P
$D_1=\Delta r_1$	e_1	0	0	$-e_1$
$D_2=\Delta r_2$	0	e_2	0	$-e_2$
$D_3=\Delta r_3$	0	0	e_3	$-e_3$
$D_4=r\Delta\alpha_1$	0	$\frac{1}{S}(Ce_2-e_3)$	$\frac{1}{S}(Ce_3-e_2)$	$\frac{1-C}{S}(e_3+e_2)$
$D_5=r\Delta\alpha_2$	$\frac{1}{S}(Ce_1-e_3)$	0	$\frac{1}{S}(Ce_3-e_1)$	$\frac{1-C}{S}(e_1+e_3)$
$D_6=r\Delta\alpha_3$	$\frac{1}{S}(Ce_1-e_2)$	$\frac{1}{S}(Ce_2-e_1)$	0	$\frac{1-C}{S}(e_1+e_2)$

表 3—15 中有 6 行(每个内坐标一行)和 4 列(每个原子一列),为了节省篇幅,$\sin\alpha$ 和 $\cos\alpha$ 分别用 S 和 C 表示。

另外还需做一个单位矢量之间的点积表(表 3—16),在计算 G 矩阵元时,参考此表有助于避免错误。

表 3—16 PCl_3 的单位矢量的点积

单位矢量	e_1	e_2	e_3
e_1	1	$\cos\alpha$	$\cos\alpha$
e_2	$\cos\alpha$	1	$\cos\alpha$
e_3	$\cos\alpha$	$\cos\alpha$	1

从式(3—31)可知,G 矩阵元只含有和同一个原子有关的两个 b 矢量的点积,PCl_3 分子有 4 个原子,每一个原子有 6 个矢

量，可以方便地做出每一个原子的 b 矢量点积表。

例如对 Cl 原子 1，从表 3—15 可知，只有 Δr_1，$r\Delta\alpha_2$，$r\Delta\alpha_3$ 与 Cl－1 原子有关，因此

$$b_{\Delta r_1}{}^{(1)} \cdot b_{\Delta r_1}{}^{(1)} = e_1 \cdot e_1 = 1$$

$$\begin{aligned} b_{r\Delta\alpha_2}{}^{(1)} \cdot b_{r\Delta\alpha_2}{}^{(1)} &= \frac{1}{S}(C\ e_1 - e_3) \cdot \frac{1}{S}(C\ e_1 - e_3) \\ &= \frac{1}{S^2}[C^2(e_1 \cdot e_1) - C(e_1 \cdot e_3) - C(e_1 \cdot e_3) + (e_3 \cdot e_1)] \\ &= \frac{1}{S^2}(C^2 - C^2 - C^2 + 1) \\ &= \frac{1 - C^2}{S^2} \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{r\Delta\alpha_2}{}^{(1)} \cdot b_{r\Delta\alpha_3}{}^{(1)} &= \frac{1}{S}(Ce_1 - e_3) \cdot \frac{1}{S}(Ce_1 - e_2) \\ &= \frac{1}{S^2}[C^2(e_1 \cdot e_1) - C(e_1 \cdot e_2) - C(e_1 \cdot e_3) + \\ &\quad (e_2 \cdot e_3)] \\ &= \frac{1}{S^2}(C^2 - C^2 - C^2 + C) \\ &= \frac{C(1 - C)}{S^2} \end{aligned}$$

其余的项可用同样方法求得。

把 Cl 原子 1 的 b 矢量点积结果列表 3—17。同样，对于Cl 原子 2，Cl 原子 3 和 P 原子分别得到表 3—18、表 3—19 和表 3—20。

表 3—17　PCl_3 分子 b 矢量点积表(一)

Cl-1	Δr_1	Δr_2	Δr_3	$r\Delta\alpha_1$	$r\Delta\alpha_2$	$r\Delta\alpha_3$
Δr_1	1	0	0	0	0	0
Δr_2	0	0	0	0	0	0
Δr_3	0	0	0	0	0	0
$r\Delta\alpha_1$	0	0	0	0	0	0
$r\Delta\alpha_2$	0	0	0	0	1	$\frac{C(1-C)}{S^2}$
$r\Delta\alpha_3$	0	0	0	0	$\frac{C(1-C)}{S^2}$	1

表 3—18　PCl_3 分子 b 矢量点积表(二)

Cl-2	Δr_1	Δr_2	Δr_3	$r\Delta\alpha_1$	$r\Delta\alpha_2$	$r\Delta\alpha_3$
Δr_1	0	0	0	0	0	0
Δr_2	0	1	0	0	0	0
Δr_3	0	0	0	0	0	0
$r\Delta\alpha_1$	0	0	0	1	0	$\frac{C(1-C)}{S^2}$
$r\Delta\alpha_2$	0	0	0	0	0	0
$r\Delta\alpha_3$	0	0	0	$\frac{C(1-C)}{S^2}$	0	1

表 3—19　PCl_3 分子 b 矢量点积表(三)

Cl－3	Δr_1	Δr_2	Δr_3	$r\Delta\alpha_1$	$r\Delta\alpha_2$	$r\Delta\alpha_3$
Δr_1	0	0	0	0	0	0
Δr_2	0	0	0	0	0	0
Δr_3	0	0	1	0	0	0
$r\Delta\alpha_1$	0	0	0	1	$\frac{C(1-C)}{S^2}$	0
$r\Delta\alpha_2$	0	0	0	$\frac{C(1-C)}{S^2}$	1	0
$r\Delta\alpha_3$	0	0	0	0	0	0

表 3—20　PCl_3 分子 b 矢量点积表(四)

P原子	Δr_1	Δr_2	Δr_3	$r\Delta\alpha_1$	$r\Delta\alpha_2$	$r\Delta\alpha_3$
Δr_1	1	C	C	$\frac{-2C(1-C)}{S}$	$-S$	$-S$
Δr_2	C	1	C	$-S$	$\frac{-2C(1-C)}{S}$	$-S$
Δr_3	C	C	1	$-S$	$-S$	$\frac{-2C(1-C)}{S}$
$r\Delta\alpha_1$	$\frac{-2C(1-C)}{S}$	$-S$	$-S$	$2(1-C)$	$\frac{(1-C)^2(1+3C)}{S^2}$	$\frac{(1-C)^2(1+3C)}{S^2}$
$r\Delta\alpha_2$	$-S$	$\frac{-2C(1-C)}{S}$	$-S$	$\frac{(1-C)^2(1+3C)}{S^2}$	$2(1-C)$	$\frac{(1-C)^2(1+3C)}{S^2}$
$r\Delta\alpha_3$	$-S$	$-S$	$\frac{-2C(1-C)}{S}$	$\frac{(1-C)^2(1+3C)}{S^2}$	$\frac{(1-C)^2(1+3C)}{S^2}$	$2(1-C)$

(4) 最后，应用 $G_{ij}=\sum_{t=1}^{N}(b_i^{(t)}\cdot b_j^{(t)})\frac{1}{m_t}$，计算出 G 矩阵的各

矩阵元。

例如考虑矩阵元 G_{11} 的简单情况，内坐标 D_1 为 Δr_1，因此从表 3—17、表 3—18、表 3—19 和表 3—20 中各取位于第一行第一列的项，相应的项为 1，0，0，1，将其分别乘以相应原子质量的倒数，然后再对这些乘积求和，于是可得到

$$G_{11} = \frac{1}{m_{Cl}} + \frac{1}{m_P}$$

G 矩阵的其它一些矩阵元也都是用类似方法求得。事实上，组成 G 矩阵的矩阵元可以写成表 3—21 的方便形式，其中的行和列用有关的内坐标标记，矩阵符号写在左上角。

表 3—21　PCl_3 G 矩阵的形式

G	Δr_1	Δr_2	Δr_3	$r\Delta\alpha_1$	$r\Delta\alpha_2$	$r\Delta\alpha_3$
Δr_1	G_r	$G_{rr'}$	$G_{rr'}$	$G'_{r\alpha}$	$G_{r\alpha}$	$G_{r\alpha}$
Δr_2	$G_{rr'}$	G_r	$G_{rr'}$	$G_{r\alpha}$	$G'_{r\alpha}$	$G_{r\alpha}$
Δr_3	$G_{rr'}$	$G_{rr'}$	G_r	$G_{r\alpha}$	$G_{r\alpha}$	$G'_{r\alpha}$
$r\Delta\alpha_1$	$G'_{r\alpha}$	$G_{r\alpha}$	$G_{r\alpha}$	G_α	$G_{\alpha\alpha'}$	$G_{\alpha\alpha'}$
$r\Delta\alpha_2$	$G_{r\alpha}$	$G'_{r\alpha}$	$G_{r\alpha}$	$G_{\alpha\alpha'}$	G_α	$G_{\alpha\alpha'}$
$r\Delta\alpha_3$	$G_{r\alpha}$	$G_{r\alpha}$	$G'_{r\alpha}$	$G_{\alpha\alpha'}$	$G_{\alpha\alpha'}$	G_α

表 3—21 中，

$$G_r = \frac{1}{m_{Cl}} + \frac{1}{m_P}$$

$$G_{rr'} = \cos\alpha \frac{1}{m_P}$$

$$G_\alpha = \frac{2}{m_{Cl}} + \frac{2(1-\cos\alpha)}{m_P}$$

$$G_{\alpha\alpha'} = \frac{\cos\alpha(1-\cos\alpha)}{\sin^2\alpha}\cdot\frac{1}{m_{Cl}} + \frac{(1-\cos\alpha)^2(1+3\cos\alpha)}{\sin^2\alpha}\cdot\frac{1}{m_P}$$

$$
=\frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha}\cdot\frac{1}{m_{Cl}}+\frac{(1-\cos\alpha)(1+3\cos\alpha)}{1+\cos\alpha}\cdot\frac{1}{m_P}
$$

$$
G'_{\pi}=-\left[\frac{2\cos\alpha(1-\cos\alpha)}{\sin\alpha}\right]\frac{1}{m_P}
$$

$$
G_{\pi}=-\sin\alpha\ \frac{1}{m_P}
$$

从上述例子可以看出，只要知道分子的几何构形，利用式(3—31)就可以方便地建造 G 矩阵。

Wilson 等用矢量法求出了各种类型振动的 G 矩阵元，为了使用方便，还做了各种矩阵元的图解，并将计算结果列成了表(见附录 I)可供查用。目前计算 G 矩阵元还可由编制的计算程序在计算机上自动进行。

四、力场和 F 矩阵

分子的势能是内坐标 D 的函数，在微振动条件下，可以用泰勒级数展开：

$$
\begin{aligned}
V(D_1,D_2,D_3,\cdots)&=V_0+\left(\frac{\partial V}{\partial D_1}\right)_0 D_1+\left(\frac{\partial V}{\partial D_2}\right)_0 D_2+\cdots+\\
&\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_1^2}\right)_0 D_1^2+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_2^2}\right)_0 D_2^2+\cdots+\left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_1\partial D_2}\right)_0 D_1D_2+\\
&\left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_2\partial D_3}\right)_0 D_2D_3+\cdots
\end{aligned}
\tag{3—39}
$$

由于振动过程中原子的位移很小，所以大于平方的项都可以忽略不计，式中 V_0 是平衡构型(即当 $D_1=D_2=D_3\cdots=0$ 时)的势能值，作为测量势能的始值可取为 0。微分系数的 0 下标表示它们是平衡构型的值，在平衡构型时 V 值最小，因此所有

一次微分系数$\left(\frac{\partial V}{\partial D_1}\right)_0$,$\left(\frac{\partial V}{\partial D_2}\right)_0$,…必须为0,于是式(3—39)只剩下二次项,即

$$V=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_1^2}\right)_0 D_1^2+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_2^2}\right)_0 D_2^2+\cdots+\left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_1 \partial D_2}\right)_0 D_1 D_2+\left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_2 \partial D_3}\right)_0 D_2 D_3+\cdots \tag{3—40}$$

所谓力常数可定义如下:

$$\left.\begin{array}{l} F_{11}=\left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_1^2}\right)_0, F_{22}=\left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_2^2}\right)_0, \cdots \\ F_{12}=\left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_1 \partial D_2}\right)_0, F_{23}=\left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_2 \partial D_3}\right)_0, \cdots \end{array}\right\} \tag{3—41}$$

力常数是原子位移和恢复力之间的比例因子,对于微小振动

$$F_{ij}=F_{ji}$$

于是势能表达式可相应地写为

$$2V=F_{11}D_1^2+F_{22}D_2^2+\cdots+2F_{12}D_1D_2+2F_{23}D_2D_3+\cdots$$

这个二次式可用矩阵形式表示为

$$2V=D^T F D \tag{3—42}$$

式中 F 是矩阵元为力常数的方阵,称为 F 矩阵,它是内坐标的

势能矩阵。

F 矩阵和力常数相关，在建造 *F* 矩阵之前首先要确定一个力场。

本文使用的是一种与键伸缩和键角弯曲内坐标直接有关的二次力场，称之为普遍价力场，简称 GVFF(General Valence Force Field)，这种力场把键伸缩与键伸缩的相互作用、键伸缩与键角弯曲的相互作用、键角弯曲与键角弯曲之间的相互作用全部考虑进去，由于在 *F* 矩阵中有了这三种相互作用力常数作为非对角线矩阵元，因此计算频率与观测频率间有较好的符合。

现以 PCl_3 分子为例，说明采用普遍价力场建造 *F* 矩阵的方法。

对 PCl_3 分子而言，由于 3 个键的对称等效和 3 个键角的对称等效，因此这种力场的普遍形式只有 6 个不同的力常数。同 *G* 矩阵的写法相似，PCl_3 的 *F* 矩阵可写成表 3—22 的形式。

表 3—22　PCl_3 的 *F* 矩阵(普遍价力场)

F	Δr_1	Δr_2	Δr_3	$r\Delta\alpha_1$	$r\Delta\alpha_2$	$r\Delta\alpha_3$
Δr_1	F_r	F_{rr}	F_{rr}	$F'_{r\alpha}$	$F_{r\alpha}$	$F_{r\alpha}$
Δr_2	F_{rr}	F_r	F_{rr}	$F_{r\alpha}$	$F'_{r\alpha}$	$F_{r\alpha}$
Δr_3	F_{rr}	F_{rr}	F_r	$F_{r\alpha}$	$F_{r\alpha}$	$F'_{r\alpha}$
$r\Delta\alpha_1$	$F'_{r\alpha}$	$F_{r\alpha}$	$F_{r\alpha}$	F_α	$F_{\alpha\alpha}$	$F_{\alpha\alpha}$
$r\Delta\alpha_2$	$F_{r\alpha}$	$F'_{r\alpha}$	$F_{r\alpha}$	$F_{\alpha\alpha}$	F_α	$F_{\alpha\alpha}$
$r\Delta\alpha_3$	$F_{r\alpha}$	$F_{r\alpha}$	$F'_{r\alpha}$	$F_{\alpha\alpha}$	$F_{\alpha\alpha}$	F_α

表 3—22 中，F_r 表示同一键的伸缩力常数，F_α 表示同一个角的弯曲力常数，F_{rr} 表示两个不同键伸缩相互作用的力常数，$F_{\alpha\alpha}$ 表示两个不同键角弯曲相互作用的力常数，$F_{r\alpha}$ 表示一个键伸缩与被这个键分开的两个键角之一的角弯曲相互作用的力常

数，F'_m表示一个键伸缩与该键相对的角弯曲相互作用的力常数。

只有建立力场模型，才能求出 F 矩阵。很多人都在试验适合自己课题的力场，除了普遍价力场外，还有下述诸力场。

最简单的力场是键力场，简称 VFF(Valence Force Field)，它只考虑化学键的伸缩，弯曲，而不考虑这些键间的相互作用，因此 F 矩阵非对角线矩阵元均为零。由于所含的力常数数目少，可以调节的参数也就少，所以很难达到振动频率计算值与观测值之间满意的符合，因此很少采用。

也有人提出所谓中心键力场模型，简称 CFF(Central Force Field)，这种力场只采用伸缩坐标，可以表示为

$$2V = \sum K_i r_i^2 + \sum F_{ij} q_{ij}^2$$

式中 r_i 是通常的伸缩坐标，q_{ij}是非键原子间距离的变化，K_i 和 F_{ij}是相应的力常数。显然这种模型过于简单，无实际意义。

Urey - Bradley 考虑了非键原子之间的相互作用，提出了一个新的力场，即 Urey - Bradley 力场，简称，UBFF(Urey - Bradley Force Field)，这种力场可以看成是简单键力场与中心键力场之和。所构成的 F 矩阵，对角线矩阵元取简单键力场的常数，而相互作用力常数以非键原子的相互作用来表示。

另外一种比较灵活的力场称作简化的普遍价力场，简称 SGVFF(Simplified General Valence Force Field)。这种力场假定化学键挨在一起，它们之间的相互作用才是重要的。由于在 F 矩阵中考虑了三种相互作用力(即具有一公用原子的键伸缩之间，具有两公用原子的键伸缩与角弯曲和具有一公用键的角弯曲与角弯曲的相互作用)的力常数作为非对角矩阵元，因此计算频率与观测频率之间符合得较好，但由于没有考虑非相邻坐标之间

的相互作用，故对于具有离域 π 电子键的分子是不适合的。

讨论到这里，我们已知道在内坐标系统中分子振动的动能和势能的矩阵表达式，将动能表达式和势能表达式结合起来，便构成了分子振动问题经典处理的基础。

五、以内坐标表示的振动久期方程

因为动能 T 仅是速度的函数，势能 V 仅是位移的函数，所以 Lagrange 运动方程可以写为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{D}_i}\right)+\left(\frac{\partial V}{\partial D_i}\right)=0 \qquad (3—43)$$

将式(3—28)和式(3—42)表示的 T 和 V 的值代入式(3—43)，便可得到以内坐标表示的振动久期方程。

下面以一个内坐标数为 3 的例子(对应于非线性三原子分子 $3N-6=3$)来说明如何获得振动的久期方程。

将 G^{-1} 的矩阵元记为 G_{11}^{-1}，G_{12}^{-1} 等，则动能表示式(3—28)的展开式为

$$2T=G_{11}^{-1}\dot{D}_1^2+G_{22}^{-1}\dot{D}_2^2+G_{33}^{-1}\dot{D}_3^2+2G_{12}^{-1}\dot{D}_1\dot{D}_2+2G_{23}^{-1}\dot{D}_2\dot{D}_3+2G_{13}^{-1}\dot{D}_1\dot{D}_3$$

因 G 是对称矩阵，故 $G_{12}=G_{21}$，$G_{13}=G_{31}$，…，从而有

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial T}{\partial \dot{D}_1}&=G_{11}^{-1}\dot{D}_1+G_{12}^{-1}\dot{D}_2+G_{13}^{-1}\dot{D}_3\\ \frac{\partial T}{\partial \dot{D}_2}&=G_{21}^{-1}\dot{D}_1+G_{22}^{-1}\dot{D}_2+G_{23}^{-1}\dot{D}_3\\ \frac{\partial T}{\partial \dot{D}_3}&=G_{31}^{-1}\dot{D}_1+G_{32}^{-1}\dot{D}_2+G_{33}^{-1}\dot{D}_3\end{aligned}\right\} \qquad (3—44)$$

则

$$
\left.\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{D}_1}\right) &= G_{11}^{-1}\ddot{D}_1 + G_{12}^{-1}\ddot{D}_2 + G_{13}^{-1}\ddot{D}_3 \\
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{D}_2}\right) &= G_{21}^{-1}\ddot{D}_1 + G_{22}^{-1}\ddot{D}_2 + G_{23}^{-1}\ddot{D}_3 \\
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{D}_3}\right) &= G_{31}^{-1}\ddot{D}_1 + G_{32}^{-1}\ddot{D}_2 + G_{33}^{-1}\ddot{D}_3
\end{aligned}\right\} \qquad (3\text{—}45)
$$

用同样的方法，将 F 矩阵的诸矩阵元记为 F_{11}，F_{12}等，于是势能表示式(3—42)的展开式为

$$
\begin{aligned}
2V = F_{11}D_1^2 + F_{22}D_2^2 + F_{33}D_3^2 + 2F_{12}D_1D_2 \\
+ 2F_{23}D_2D_3 + 2F_{13}D_1D_3
\end{aligned}
$$

由于 F 是对称矩阵，故 $F_{12} = F_{21}$，$F_{13} = F_{31}$，…，从而有

$$
\left.\begin{aligned}
\frac{\partial V}{\partial D_1} &= F_{11}D_1 + F_{12}D_2 + F_{13}D_3 \\
\frac{\partial V}{\partial D_2} &= F_{21}D_1 + F_{22}D_2 + F_{23}D_3 \\
\frac{\partial V}{\partial D_3} &= F_{31}D_1 + F_{32}D_2 + F_{33}D_3
\end{aligned}\right\} \qquad (3\text{—}46)
$$

于是可写出 3 个运动方程

$$
\left.\begin{aligned}
G_{11}^{-1}\ddot{D}_1 + G_{12}^{-1}\ddot{D}_2 + G_{13}^{-1}\ddot{D}_3 + F_{11}D_1 + F_{12}D_2 + F_{13}D_3 = 0 \\
G_{21}^{-1}\ddot{D}_1 + G_{22}^{-1}\ddot{D}_2 + G_{23}^{-1}\ddot{D}_3 + F_{21}D_1 + F_{22}D_2 + F_{23}D_3 = 0 \\
G_{31}^{-1}\ddot{D}_1 + G_{32}^{-1}\ddot{D}_2 + G_{33}^{-1}\ddot{D}_3 + F_{31}D_1 + F_{32}D_2 + F_{33}D_3 = 0
\end{aligned}\right\} \qquad (3\text{—}47)
$$

式中 $\ddot{D}_1$, $\ddot{D}_2$ 和 $\ddot{D}_3$ 是各自坐标对时间的二次微商。

设解的形式为

$$\left.\begin{aligned} D_1 &= A_1\cos(\sqrt{\lambda}t+\varepsilon) \\ D_2 &= A_2\cos(\sqrt{\lambda}t+\varepsilon) \\ D_3 &= A_3\cos(\sqrt{\lambda}t+\varepsilon) \end{aligned}\right\} \tag{3—48}$$

式中 $\lambda = 4\pi^2\nu^2$，ν 是所有原子以任一特定简正模式振动的共同频率，它们的振幅分别为 A_1，A_2 和 A_3，ε 是相位角。这种形式的解要求：

$$\left.\begin{aligned} \ddot{D}_1 &= -\lambda D_1 \\ \ddot{D}_2 &= -\lambda D_2 \\ \ddot{D}_3 &= -\lambda D_3 \end{aligned}\right\} \tag{3—49}$$

将式(3—49)代入式(3—47)得

$$\left.\begin{aligned} (F_{11}-\lambda G_{11}^{-1})D_1+(F_{12}-\lambda G_{12}^{-1})D_2+(F_{13}-\lambda G_{13}^{-1})D_3=0 \\ (F_{21}-\lambda G_{21}^{-1})D_1+(F_{22}-\lambda G_{22}^{-1})D_2+(F_{23}-\lambda G_{23}^{-1})D_3=0 \\ (F_{31}-\lambda G_{31}^{-1})D_1+(F_{32}-\lambda G_{32}^{-1})D_2+(F_{33}-\lambda G_{33}^{-1})D_3=0 \end{aligned}\right\} \tag{3—50}$$

将式(3—48)的内坐标值代入式(3—50)，并除以 $\cos(\sqrt{\lambda}t+\varepsilon)$，可得振幅方程如下

$$
\left.\begin{aligned}
(F_{11}-\lambda G_{11}^{-1})A_1+(F_{12}-\lambda G_{12}^{-1})A_2+(F_{13}-\lambda G_{13}^{-1})A_3=0\\
(F_{21}-\lambda G_{21}^{-1})A_1+(F_{22}-\lambda G_{22}^{-1})A_2+(F_{23}-\lambda G_{23}^{-1})A_3=0\\
(F_{31}-\lambda G_{31}^{-1})A_1+(F_{32}-\lambda G_{32}^{-1})A_2+(F_{33}-\lambda G_{33}^{-1})A_3=0
\end{aligned}\right\}
\tag{3—51}
$$

由方程组理论可知，所有这三个振幅方程同时成立的条件是系数行列式为0，即

$$
\begin{vmatrix}
F_{11}-\lambda G_{11}^{-1} & F_{12}-\lambda G_{12}^{-1} & F_{13}-\lambda G_{13}^{-1}\\
F_{21}-\lambda G_{21}^{-1} & F_{22}-\lambda G_{22}^{-1} & F_{23}-\lambda G_{23}^{-1}\\
F_{31}-\lambda G_{31}^{-1} & F_{32}-\lambda G_{32}^{-1} & F_{33}-\lambda G_{33}^{-1}
\end{vmatrix}=0 \tag{3—52}
$$

式(3—52)表示的方程称为久期方程。用 F 和 G 矩阵可方便地写成

$$
|F-\lambda G^{-1}|=0 \tag{3—53}
$$

在我们的特例中，行列式的展开式为 λ 的三次方程，解此方程得3个根(λ 值)，通过 $\lambda_i=4\pi^2\nu_i^2$ 可得分子3个简正振动的频率。

久期方程(3—53)可改写成完全等效的使用更方便的另外两种形式，将式(3—53)左乘 $|G|$ 得

$$
|GF-\lambda GG^{-1}|=0
$$

即

$$
|GF-\lambda E|=0 \tag{3—54}
$$

或者，将式(3—53)右乘 $|G|$ 得

$$|FG-\lambda E|=0 \quad (3—55)$$

对于含有 N 个原子的非线性分子，久期行列式的展开式是一个 $3N-6$ 次方程，线性分子为 $3N-5$ 次方程。解这种形式的久期方程是相当繁琐的，随着分子中原子个数的增加，计算量增加得很快。实际上人们并不这样做，而是利用分子的对称性，使振动久期方程得到最大程度的因式分解，从而使计算得以简化。

六、对称坐标和振动久期方程的因式分解

对称坐标是内坐标的线性组合，引入对称坐标，可以将 F 矩阵和 G 矩阵按对称块分类，使久期方程得到因式分解，从而简化计算。

如果 D_k 为内坐标，我们可借助投影算符求出对称坐标如下

$$S^{(j)}=\sum_k U_{jk}D_k \quad (3—56)$$

式中 $S^{(j)}$ 为第 j 个对称坐标，D_k 为第 k 个内坐标，U_{jk} 为合适的系数，它必须满足正交归一的条件，即

$$\sum_k U_{jk}U_{lk}=0 \quad (3—57)$$

$$\sum_k U_{jk}^2=1 \quad (3—58)$$

正交条件表明在某个对称坐标中，某一内坐标的系数乘以另一个对称坐标中同一内坐标的系数之和为 0，对所有的对称坐标都必须是正交的。归一化条件表明某一对称坐标各内坐标的系数平方和为 1。

将式(3—56)写成矩阵形式为

$$S = UD \tag{3—59}$$

式中 S 和 D 分别为对称坐标和内坐标的列阵，U 称为酉阵，其逆矩阵 U^{-1} 等于其转置阵 U^T，而且有

$$U^{-1}U = U^TU = 1 \tag{3—60}$$

将式(3—59)对时间求微商，得

$$\dot{S} = U\dot{D} \tag{3—61}$$

我们知道采用内坐标 D，动能和势能表达式分别为

$$2T = \dot{D}^TG^{-1}\dot{D} \tag{3-62}$$

$$2V = D^T F D \tag{3—63}$$

当采用对称坐标 S 时，动能和势能的表达式则相应为

$$2T = \dot{S}^TG^{-1}\dot{S} \tag{3—64}$$

$$2V = S^TFS \tag{3—65}$$

式中 G 是一个与 G 类似的新矩阵，F 是一个相应于力常数矩阵 F 的新矩阵。

将式(3—61)两边转置，得

$$\dot{S}^T = \dot{D}^T U^T \qquad (3-66)$$

将式(3—66)代入式(3—64),得

$$2T = \dot{D}^T U^T \boldsymbol{G}^{-1} U\dot{D} \qquad (3—67)$$

又因为

$$2T = \dot{D}^T G^{-1} \dot{D}$$

所以

$$\dot{D}^T U^T \boldsymbol{G}^{-1} U\dot{D} = \dot{D}^T G^{-1} \dot{D}$$

于是

$$G^{-1} = U^T \boldsymbol{G}^{-1} U \qquad (3—68)$$

由逆运算得

$$G = U^{-1} \boldsymbol{G} (U^T)^{-1} = U^{-1} \boldsymbol{G} U \qquad (3—69)$$

因 U 矩阵是正交矩阵,即 $U^T = U^{-1}$,用 U 左乘和用 U^{-1} 右乘式(3—69)的两边,得

$$\boldsymbol{G} = U G U^T \qquad (3—70)$$

于是只要知道 G 和 U 便能计算 $\boldsymbol{G}$。

同理可以从式(3—65)得到

$$2V = D^T U^T F U D = D^T F D$$
$$F = U^T F U$$

如同 G 矩阵一样，

$$F = U F U^T \tag{3—71}$$

我们已经知道，当使用内坐标时，振动久期方程可以写成行列式形式 $|GF - \lambda E| = 0$ 或 $|FG - \lambda E| = 0$。当使用对称坐标时，由于 G 和 G 以及 F 和 F 的完全类似，久期方程可写为

$$|FG - \lambda E| = 0 \tag{3—72}$$

或

$$|GF - \lambda E| = 0 \tag{3—73}$$

显然，包含 G 和 F 的久期方程和包含 G 和 F 的久期方程必须有完全相同的根，因为这些根只决定于分子的性质，而不决定计算时选用的特定坐标。

采用内坐标系的久期方程式，得到的是一个非对称方阵，非零矩阵元的分布是随机的。但当变换为对称坐标系时，就得到了准对角方阵，即矩阵沿对角线发生裂块，每一方块相应于分子点群的一种对称类型(即一个不可约表示)。当两个具有相同的对角方块形式的矩阵相乘时，相应的方块应分别相乘，因此乘积矩阵仍具有相同的对角方块形式，对于乘积 GF 或 FG 则确实如此。当这种形式的行列式等于零时，每一个方块应分别为零。

由于这种裂块的矩阵维数降低很多，有利于求出相应的本征值 λ。

因此在处理分子振动问题时，对称坐标的采用，可使久期方程得到最大程度的因式分解，从而减轻了解方程的工作量。

综上所述，可以归纳出计算简正振动频率的一般步骤为：

(1) 对分子进行简正振动对称性分析；

(2) 选取内坐标；

(3) 建立对称坐标系和 U 矩阵；

(4) 建立 G 矩阵与 F 矩阵及振动的久期方程；

(5) 代入简正振动参数，计算简正振动频率。

七、简正振动频率的计算实例

现以 H_2O 分子为例，说明简正振动频率的计算方法。

1. 简正振动对称性分析

H_2O 分子属于 C_{2v} 点群，经简正振动对称性分析，得知

$$\Gamma_{振} = 2A_1 + B_2$$

2. 选取内坐标

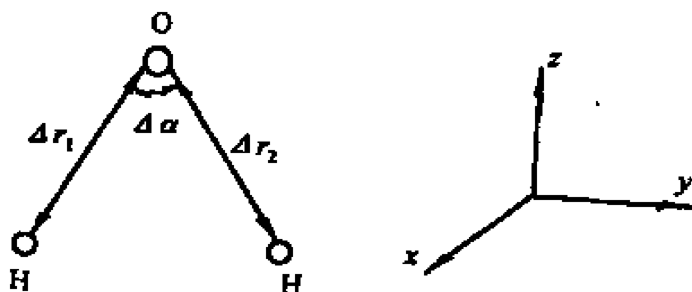


图 3—25 H_2O 分子的内坐标

如图 3—25 所示，选取 Δr_1，Δr_2 和 $\Delta\alpha$ 为 H_2O 分子的 3 个内坐标。因 $n = 3N - 6 = 3$，故无多余内坐标。

3. 建立对称坐标系和 U 矩阵

参考 C_{2v} 点群的特征标表，做出 H_2O 分子内坐标的变换表，如表 3—23 所示。

表 3—23　H_2O 分子内坐标变换表

内坐标 \ 对称元素	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Δr_1	Δr_1	Δr_2	Δr_2	Δr_1
Δr_2	Δr_2	Δr_1	Δr_1	Δr_2
$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha$

选取源坐标 D_k，根据

$$
\begin{aligned}
S_i^{(j)} &= N\hat{P}_i D_k \\
&= N\sum_R \chi_i^R R\, D_k
\end{aligned}
$$

求出 H_2O 分子各简正振动的对称坐标。例如以 Δr_1 为源坐标 D_k，对于 A_1 简正振动可以求得

$$
\begin{aligned}
S_{A_1}^{(1)} &= 1\Delta r_1 + 1\Delta r_2 + 1\Delta r_2 + 1\Delta r_1 \\
&= 2\Delta r_1 + 2\Delta r_2 \approx \Delta r_1 + \Delta r_2
\end{aligned}
$$

此方程没有归一化，即系数的平方和不为 1。根据式(3—58)的归一化条件，可将上式改写为

$$S_{A_1}^{(1)}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1+\Delta r_2)$$

以 $\Delta\alpha$ 为源坐标 D_k，则有

$$S_{A_1}^{(2)}=1\Delta\alpha+1\Delta\alpha+1\Delta\alpha+1\Delta\alpha$$

归一化后有

$$S_{A_1}^{(2)}=\Delta\alpha$$

对于 B_2 类，当用 Δr_1 为源坐标 D_k 时，

$$S_{B_2}^{(3)}=1\Delta r_1-1\Delta r_2-1\Delta r_2+1\Delta r_1$$

归一化后

$$S_{B_2}^{(3)}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1-\Delta r_2)$$

用 $\Delta\alpha$ 为源坐标 D_k 时，

$$S_{B_2}^{(4)}=1\Delta\alpha-1\Delta\alpha-1\Delta\alpha+1\Delta\alpha=0$$

故在 B_2 类中，$\Delta\alpha$ 不能形成对称坐标。于是，我们求出了一套 H_2O 分子的对称坐标系，即

A_1 类 $\quad S^{(1)}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1+\Delta r_2)$

$\qquad\quad S^{(2)}=\Delta\alpha$

B_2 类 $\quad S^{(3)}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1-\Delta r_2)$

在对称坐标系中没有找到多余坐标，这些坐标是归一的，而且互相是正交的。

例如 $S^{(1)}$ 与 $S^{(2)}$ 是正交的：

$$\sum_k U_{jk} U_{lk} = \frac{1}{\sqrt{2}} \times 0 + \frac{1}{\sqrt{2}} \times 0 + 0 \times 1 = 0$$

同样 $S^{(2)}$ 与 $S^{(3)}$ 也是正交的：

$$\sum_k U_{jk} U_{lk} = 1 \times 0 + 0 \times \frac{1}{\sqrt{2}} + 0 \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 0$$

$S^{(1)}$ 与 $S^{(3)}$ 也是正交的：

$$\sum_k U_{jk} U_{lk} = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 0$$

于是，我们可以写出 H_2O 分子对称坐标系的 U 矩阵：

U	Δr_1	Δr_2	$\Delta \alpha$
$S^{(1)}_{A_1}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$S^{(2)}_{A_1}$	0	0	1
$S^{(3)}_{B_2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{-1}{\sqrt{2}}$	0

即

$$U=\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix}$$

4. 建立 G 矩阵与 F 矩阵及振动的久期方程

H_2O 分子的 G 矩阵可以写成下列形式：

G	Δr_1	Δr_2	$\Delta\alpha$
Δr_1	G_r	G_{rr}	$G_{r\alpha}$
Δr_2	G_{rr}	G_r	$G_{r\alpha}$
$\Delta\alpha$	$G_{r\alpha}$	$G_{r\alpha}$	G_α

即

$$G=\begin{bmatrix} G_r & G_{rr} & G_{r\alpha} \\ G_{rr} & G_r & G_{r\alpha} \\ G_{r\alpha} & G_{r\alpha} & G_\alpha \end{bmatrix}$$

利用对称坐标，可以使 G 矩阵按对称类型裂块。

H_2O 分子 A_1 简正振动的 U 矩阵可以写成：

$$U_{A_1}=\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

其转置矩阵为

$$U_{A_1}^T = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

于是得到 GU^T 之积为

$$GU_{A_1}^T = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}G_r + \frac{1}{\sqrt{2}}G_{rr'} & G_{r\alpha} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}G_r + \frac{1}{\sqrt{2}}G_{rr'} & G_{r\alpha} \\ \sqrt{2}G_{r\alpha} & G_\alpha \end{bmatrix}$$

然后将 GU^T 左乘以 U，即得到 A_1 的 G 矩阵：

$$G_{A_1} = U_{A_1} G U_{A_1}^T = \begin{bmatrix} G_r + G_{rr'} & \sqrt{2}G_{r\alpha} \\ \sqrt{2}G_{r\alpha} & G_\alpha \end{bmatrix}$$

H_2O 分子 B_2 简正振动的 U 矩阵可以写成：

$$U_{B_2} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix}$$

其转置矩阵为

$$U_{B_2}^T = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$GU_{B_2}^T = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} G_r - \frac{1}{\sqrt{2}} G_{rr} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} G_{rr} - \frac{1}{\sqrt{2}} G_r \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$G_{B_2} = U_{B_2} G U_{B_2}^T = [G_r - G_{rr}]$$

用同样的方法，可以求出裂块的 F 矩阵。

对于 A_1 简正振动，得到

$$F_{A_1} = U_{A_1} F U_{A_1}^T = \begin{bmatrix} F_r + F_{rr} & \sqrt{2} F_{r\alpha} \\ \sqrt{2} F_{r\alpha} & F_\alpha \end{bmatrix}$$

对于 B_2 简正振动，得到

$$F_{B_2} = U_{B_2} F U_{B_2}^T = [F_r - F_{rr}]$$

从而得到振动的久期方程，对 A_1 简正振动有

$$\left| G_{A_1} F_{A_1} - E\lambda \right| = \begin{bmatrix} G_r + G_{rr} & \sqrt{2} G_{r\alpha} \\ \sqrt{2} G_{r\alpha} & G_\alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_r + F_{rr} & \sqrt{2} F_{r\alpha} \\ \sqrt{2} F_{r\alpha} & F_\alpha \end{bmatrix}$$

$$- E\lambda = 0 \qquad (3\text{—}74)$$

B_2 简正振动的久期方程为

$$\left| G_{B_2} F_{B_2} - E\lambda \right| = [G_r - G_{rr}][F_r - F_{rr}] - E\lambda = 0 \qquad (3-75)$$

5. 代入简正振动参数，计算简正振动频率

H_2O 分子的简正振动参数如下：

(1) 原子量(以 $^{12}C = 12.000$ 为基准)：

$H = 1.008$

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_H = \frac{1}{1.008} = 0.99206$$

$O = 15.995$

$$\mu_3 = \mu_O = \frac{1}{15.995} = 0.06252$$

(2) 直角位移坐标：

	H_1	H_2	O_3
x	0	0	0
y	-0.7570	0.7570	0
z	-0.5858	-0.5858	0

(3) 结构参数：

$r_1(O_3 - H_1) = 0.9572\text{Å}$

$$\rho_{13} = \frac{1}{r_1} = 1.04471$$

$r_2(O_3 - H_2) = 0.9572\text{Å}$

$$\rho_{23} = \frac{1}{r_2} = 1.04471$$

$\alpha(H_1 - O_3 - H_2) = 104.553^{\circ}$

(4) 设定的力常数:

$F_r = 8.454$ mdyn/Å　　O—H 伸缩

$F_{rr} = -0.100$ mdyn/Å　　伸缩与伸缩相互作用

$F_\alpha = 0.762$ mdynÅ/rad²　　H—O—H 角弯曲

$F_{r\alpha} = 0.244$ mdyn/rad　　伸缩与弯曲相互作用

(5) 实验测得的频率:

对称 O—H 伸缩振动	3832.2cm^{-1}
非对称 O—H 伸缩振动	3942.5cm^{-1}
面内弯曲振动	1648.5cm^{-1}

6.计算结果

对于 A_1 简正振动,由式(3—74)和 Wilson G 矩阵元的一般公式(见附录 I)可得:

(1) $G_{11} = G_r + G_{rr}$

矩阵元 G_r 只包含一个键,具有两个公用原子,因此

$$G_r = G_{rr}^2 = \mu_1 + \mu_3 = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_O}$$

矩阵元 G_{rr}包含两个键,只有一个公用原子,因此

$$G_{rr} = G_{rr}^1 = \mu_3\cos\alpha = \frac{1}{m_O}\cos\alpha$$

所以

$$G_{11} = G_r + G_{rr} = \mu_1 + \mu_3 + \mu_3\cos\alpha = \mu_1 + \mu_3(1 + \cos\alpha)$$

$$= 0.99206 + 0.06252(1 + \cos 104.553^{\circ})$$
$$= 1.03887$$

(2) $G_{12} = G_{21} = \sqrt{2} G_{r\alpha}$

矩阵元 $G_{r\alpha}$ 包含一个键 r 和一个角 α，具有两个公用原子，因此

$$\begin{aligned} G_{r\alpha} &= G_{r\alpha}^{2} \\ &= -\rho_{23}\mu_{3}\sin\alpha \\ &= -\frac{1}{m_{O}}\frac{1}{r}\sin\alpha \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} G_{12} = G_{21} &= \sqrt{2} G_{r\alpha} \\ &= \sqrt{2}\left(-\frac{\mu_{O}}{r}\sin\alpha\right) \\ &= -\sqrt{2} \times \frac{0.06252}{0.9572} \times \sin 104.553^{\circ} \\ &= -0.089405 \end{aligned}$$

(3) $G_{22} = G_{\alpha}$

矩阵元 G_{α} 包含两个键 r 和一个角 α，具有 3 个公用原子，因此

$$\begin{aligned} G_{\alpha} &= G_{\alpha\alpha}^{3} \\ &= \rho_{12}^{2}\mu_{1} + \rho_{23}^{2}\mu_{2} + (\rho_{12}^{2} + \rho_{23}^{2} - 2\rho_{12}\rho_{23}\cos\alpha)\mu_{3} \\ &= \frac{1}{r^{2}}\frac{1}{m_{H}} + \frac{1}{r^{2}}\frac{1}{m_{H}} + \left(\frac{1}{r^{2}} + \frac{1}{r^{2}} - \frac{2}{r^{2}}\cos\alpha\right)\frac{1}{m_{O}} \\ &= \frac{2}{r^{2}}\left(\frac{1}{m_{H}} + \frac{1}{m_{O}} - \frac{1}{m_{O}}\cos\alpha\right) \end{aligned}$$

所以

$$G_{22} = G_\alpha$$
$$= \frac{2}{r^2}(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_O} - \frac{1}{m_O}\cos\alpha)$$
$$= \frac{2}{(0.9572)^2}(0.99206 + 0.06252 -$$
$$0.06252 \times \cos 104.553^\circ) = 2.33614$$

(4)
$$F_{11} = F_r + F_{rr}$$
$$= 8.454 - 0.100$$
$$= 8.354$$
$$F_{12} = F_{21} = \sqrt{2} r F_{r\alpha}$$
$$= 1.41421 \times 0.9572 \times 0.244$$
$$= 0.33029$$
$$F_{22} = r^2 F_\alpha = (0.9572)^2 \times 0.762 = 0.69817$$

将上述数值代入式(3—74),化简后得到

$$\begin{vmatrix} 8.64919 - \lambda & 0.28071 \\ 0.02476 & 1.60149 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

解之

$$\lambda^2 - 10.25068\lambda + 13.84463 = 0$$

于是

$$\lambda_1 = 8.65017$$
$$\lambda_2 = 1.60050$$

由于
$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\lambda}$$

如果质量单位取原子量,而力常数取 mdyn Å,则得 λ 与波数的关系为

$$\nu = 1302.83\sqrt{\lambda}$$

由此得出

$$\nu_1 = 3831\text{cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 1648\text{cm}^{-1}$$

对于 B_2 简正振动

$$\begin{aligned} G_{33} &= G_r - G_{rr} \\ &= \mu_1 + \mu_3(1-\cos\alpha) \\ &= 0.99206 + 0.06252(1-\cos104.553^\circ) \\ &= 1.07029 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{33} &= F_r - F_{rr} \\ &= 8.454 + 0.100 \\ &= 8.554 \end{aligned}$$

将所得 G_{33}和 F_{33}的数值代入式(3—75)得：

$$G_{33}F_{33} - E\lambda = 1.07029 \times 8.554 - \lambda = 0$$

$$\lambda = 1.07029 \times 8.554 \approx 9.15526$$

$$\nu_3 = 3942\text{cm}^{-1}$$

将计算值与实验值比较(表 3—24)，可见二者几乎完全吻合。

表 3—24 计算值与实验值比较

实 验 值	计 算 值
3832.2cm^{-1}	3831cm^{-1}
1648.5cm^{-1}	1648cm^{-1}
3942.5cm^{-1}	3942cm^{-1}

第五节 群论在振动光谱中的应用

一、已知分子结构，预测振动光谱

现以氯仿分子为例，说明如何用群论的方法从结构预言分子的振动光谱，并计算出基频峰的频率。

1. 氯仿分子简正振动的对称性分析

(1) 确定分子所属点群及简正振动数目。

$CHCl_3$ 是非线性分子，属于 C_{3v} 点群，其简正振动数目 $= 3N - 6 = 3 \times 5 - 6 = 9$

(2) 以位移坐标为基，进行简正振动的对称性分析，见表 3—25。

表 3—25 氯仿分子简正振动的对称性分析

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy),(xz,yz)$
Γ_{xyz}	3	0	1		
不动原子数	5	2	3		
$\Gamma_{总}$	15	0	3		
$\Gamma_{平}$	3	0	1		
$\Gamma_{转}$	3	0	−1		
$\Gamma_{振}$	9	0	3		

用约化公式将 $\Gamma_{振}$ 约化，得

$$\Gamma_{振} = 3A_1 + 3E$$

结果表明，$CHCl_3$ 分子应出现 3 个 A_1 简正振动，3 个二重简并的 E 简正振动，共 9 个简正振动。

(3) 判断红外和拉曼活性。

① 红外光谱。

由 C_{3v}点群特征标表,可知

$$\Gamma_{\mu_{(x,y)}} = \Gamma_{(x,y)} = E$$
$$\Gamma_{\mu_z} = \Gamma_z = A_1$$

所以

$$\Gamma_{\mu} = E + A_1$$

又知

$$\Gamma_{\psi(1)} = 3A_1 + 3E$$

因 Γ_{μ} 中含有 A_1,所以 A_1 简正振动是红外活性的。

因 Γ_{μ} 中含有 E,所以 E 简正振动是红外活性的。

由此可知,$CHCl_3$ 分子的红外光谱应该有 6 个基频吸收峰,对应于6个频率。

② 拉曼光谱。

由 C_{3v}点群特征标表,可知

$$\Gamma_{\alpha_{(x^2+y^2)}} = \Gamma_{(x^2+y^2)} = A_1$$
$$\Gamma_{\alpha_{z^2}} = \Gamma_{z^2} = A_1$$
$$\Gamma_{\alpha_{(x^2-y^2,xy)}} = \Gamma_{(x^2-y^2,xy)} = E$$
$$\Gamma_{\alpha_{(xz,yz)}} = \Gamma_{(xz,yz)} = E$$

所以

$$\Gamma_{\alpha} = A_1 + E$$

又知

$$\Gamma_{\psi(1)} = 3A_1 + 3E$$

因 Γ_{α} 中含有 A_1，所以 A_1 简正振动是拉曼活性的。

因 Γ_{α} 中含有 E，所以 E 简正振动是拉曼活性的。

由此可知，$CHCl_3$ 的拉曼光谱应该有 6 个基频峰，对应于 6 个频率。

2. 计算氯仿的简正振动频率

1) $CHCl_3$ 的内坐标

$CHCl_3$ 仅有两种类型的内坐标，即键伸缩和键角弯曲坐标，

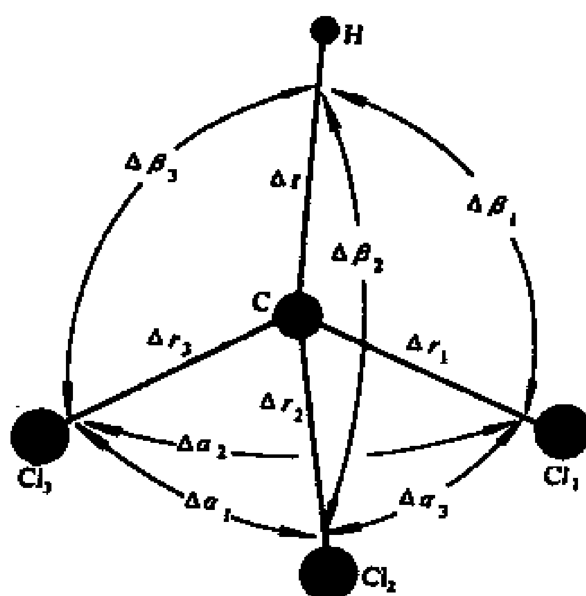


图 3—26 氯仿分子的内坐标

如图 3—26 所示。它的 4 个键伸缩内坐标是 Δr_1，Δr_2，Δr_3 和 Δt。它的 6 个键角弯曲内坐标是 $\Delta\alpha_1$，$\Delta\alpha_2$，$\Delta\alpha_3$，$\Delta\beta_1$，$\Delta\beta_2$ 和

$\Delta\beta_3$，但是其中只有 5 个是独立的。通常为了利用分子对称性之方便，使用了全部 6 个。根据非线性分子选取内坐标的数目应为 $3N-6=3\times5-6=9$，因此在所选的 10 个内坐标中，将包含 1 个多余坐标。

2）$CHCl_3$ 的对称坐标

根据式 $S_i^{(j)} = N\hat{P}_i D_k = N\sum_R \chi_i^R R D_k$，选取一定的内坐标作为源坐标 D_k，便可求出 $CHCl_3$ 的对称坐标。

表 3—26 为 C_{3v} 点群的特征标表，参考 C_{3v} 点群，作出 $CHCl_3$ 的内坐标变换表，详见表 3—27。

表 3—26　C_{3v} 点群的特征标表

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
E	2	-1	-1	0	0	0

表 3—27　$CHCl_3$ 的内坐标变换表

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
Δt	Δt	Δt	Δt	Δt	Δt	Δt
Δr_1	Δr_1	Δr_3	Δr_2	Δr_1	Δr_3	Δr_2
Δr_2	Δr_2	Δr_1	Δr_3	Δr_3	Δr_2	Δr_1
Δr_3	Δr_3	Δr_2	Δr_1	Δr_2	Δr_1	Δr_3
$\Delta\alpha_1$	$\Delta\alpha_1$	$\Delta\alpha_3$	$\Delta\alpha_2$	$\Delta\alpha_1$	$\Delta\alpha_3$	$\Delta\alpha_2$

续表

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
$\Delta\alpha_2$	$\Delta\alpha_2$	$\Delta\alpha_1$	$\Delta\alpha_3$	$\Delta\alpha_3$	$\Delta\alpha_2$	$\Delta\alpha_1$
$\Delta\alpha_3$	$\Delta\alpha_3$	$\Delta\alpha_2$	$\Delta\alpha_1$	$\Delta\alpha_2$	$\Delta\alpha_1$	$\Delta\alpha_3$
$\Delta\beta_1$	$\Delta\beta_1$	$\Delta\beta_3$	$\Delta\beta_2$	$\Delta\beta_1$	$\Delta\beta_3$	$\Delta\beta_2$
$\Delta\beta_2$	$\Delta\beta_2$	$\Delta\beta_1$	$\Delta\beta_3$	$\Delta\beta_3$	$\Delta\beta_2$	$\Delta\beta_1$
$\Delta\beta_3$	$\Delta\beta_3$	$\Delta\beta_2$	$\Delta\beta_1$	$\Delta\beta_2$	$\Delta\beta_1$	$\Delta\beta_3$

(1) 对于 A_1 简正振动。

用 Δt 作为 D_k，得

$$S_{A_1}^{(1)} = \hat{P}_{A_1}\Delta t = \sum_R \chi_{A_1}^R R\,\Delta t$$
$$= 1\Delta t + 1\Delta t + 1\Delta t + 1\Delta t + 1\Delta t + 1\Delta t$$
$$S_{A_1}^{(1)} = \Delta t$$

用 Δr_1 作为 D_k，得

$$S_{A_1}^{(2)} = \hat{P}_{A_1}\Delta r_1 = \sum_R \chi_{A_1}^R R\Delta r_1$$
$$= \Delta r_1 + \Delta r_3 + \Delta r_2 + \Delta r_1 + \Delta r_3 + \Delta r_2$$
$$= 2(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)$$

归一化后得

$$S_{A_1}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)$$

因各项系数的平方和为

$$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = 1$$

所以对称坐标 $S_{A_1}^{(2)}$ 是归一化的。

其余两个 A_1 简正振动的对称坐标是分别使用 $\Delta\alpha_1 - \Delta\beta_1$ 和 $\Delta\alpha_1 + \Delta\beta_1$ 作为源坐标 D_k 求得的。

$$\begin{aligned} S_{A_1}^{(3)} &= \hat{P}_{A_1}(\Delta\alpha_1 - \Delta\beta_1) = \sum_R \chi_{A_1}^R R(\Delta\alpha_1 - \Delta\beta_1) \\ &= (\Delta\alpha_1 - \Delta\beta_1) + (\Delta\alpha_3 - \Delta\beta_3) + (\Delta\alpha_2 - \Delta\beta_2) + \\ &\quad (\Delta\alpha_1 - \Delta\beta_1) + (\Delta\alpha_3 - \Delta\beta_3) + (\Delta\alpha_2 - \Delta\beta_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{A_1}^{(4)} &= \hat{P}_{A_1}(\Delta\alpha_1 + \Delta\beta_1) = \sum_R \chi_{A_1}^R R(\Delta\alpha_1 + \Delta\beta_1) \\ &= (\Delta\alpha_1 + \Delta\beta_1) + (\Delta\alpha_3 + \Delta\beta_3) + (\Delta\alpha_2 + \Delta\beta_2) + \\ &\quad (\Delta\alpha_1 + \Delta\beta_1) + (\Delta\alpha_3 + \Delta\beta_3) + (\Delta\alpha_2 + \Delta\beta_2) \end{aligned}$$

相应的归一化坐标是

$$S_{A_1}^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3 - \Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$$

$$S_{A_1}^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3 + \Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3)$$

然而 $CHCl_3$ 仅有 3 个 A_1 简正振动，因此仅需要 3 个对称坐标，这表明 4 个中的一个是多余的，或者是等于零，或者不独立于其它坐标。如果确切知道哪个是多余坐标则可预先除去，但是保留下来也无防。

$S_{A_1}^{(1)}$，$S_{A_1}^{(2)}$，$S_{A_1}^{(3)}$ 和 $S_{A_1}^{(4)}$ 已是归一化的，现在必须证明它们也是正交的。

$S_{A_1}^{(1)}$ 与 $S_{A_1}^{(2)}$ 是正交的，因为

$$\sum_k U_{jk} U_{lk} = 1 \times 0 + 0 \times \frac{1}{\sqrt{3}} + 0 \times \frac{1}{\sqrt{3}} + 0 \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 0$$

同样，$S_{A_1}^{(1)}$ 与 $S_{A_1}^{(3)}$ 和 $S_{A_1}^{(4)}$ 也是正交的，因为在 $S_{A_1}^{(1)}$ 中无其它的内坐标出现，并且 Δt 也不在任何其它的对称坐标中出现。

对于 $S_{A_1}^{(2)}$ 也是如此，因为 Δr_1，Δr_2 和 Δr_3 不在任何其它的对称坐标中出现，所以 U_{jk} 或 U_{lk} 总有是零的，因此 $S_{A_1}^{(2)}$ 与 $S_{A_1}^{(3)}$ 和 $S_{A_1}^{(4)}$ 都是正交的。

剩下的 $S_{A_1}^{(3)}$ 和 $S_{A_1}^{(4)}$ 也是正交的，因为

$$\sum_k U_{jk} U_{lk} = \frac{1}{\sqrt{6}} \times \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{6}} \times \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{6}} \times \frac{1}{\sqrt{6}} + \left(\frac{-1}{\sqrt{6}}\right) \times \frac{1}{\sqrt{6}} + \left(\frac{-1}{\sqrt{6}}\right) \times \frac{1}{\sqrt{6}} + \left(\frac{-1}{\sqrt{6}}\right) \times \frac{1}{\sqrt{6}} = 0$$

因此，所有 4 个对称坐标都是互相正交的。

综上所述，这四个对称坐标（含有一个多余坐标）是

$$S_{A_1}^{(1)} = \Delta t$$

$$S_{A_1}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)$$

$$S_{A_1}^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3 - \Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3)$$

$$S_{A_1}^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3 + \Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3)$$

因为对于 A_1 简正振动，仅有 3 个对称坐标是必须的。$S_{A_1}^{(4)}$ 可当作多余坐标，这是允许的。因为围绕一点（碳原子），所有变化之和数是零，因而不影响动能和势能。

(2) 对于 E 简正振动。

$CHCl_3$ 有 3 个 E 简正振动，但是因为它们是二重简并的，故需要 6 个对称坐标，这六个对称坐标将是 3 对，记为 a 和 b。通常每一对将包括同一类型的内坐标。可以用不同的方法求得简并振动 E 的对称坐标，此处用子群 C_3 点群代替亲群 C_{3v} 来求得 E 简正振动的对称坐标。表 3—28 是变为实数形式的 C_3 点群的特征标表。

表 3—28 变为实数形式的 C_3 点群特征标表

C_3	E	C_3^1	C_3^2	
A	1	1	1	
E	2	-1	-1	(a)
	0	1	-1	(b)

取 Δr_1 为源坐标 D_k 时有

$$S_E^{(1a)} = \hat{P}_{E_a}\Delta r_1 = \sum_R \chi_{E_a}^R R\Delta r_1$$
$$= 2\Delta r_1 - \Delta r_3 - \Delta r_2$$

归一化坐标为

$$S_E^{(1a)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)$$

用 $\Delta\alpha_1$ 和 $\Delta\beta_1$ 作源坐标 D_k，分别可以得到类似的对称坐标

$$S_E^{(2a)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$$

$$S_E^{(3a)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$$

第一对的第二个坐标可用 $\Delta r_2 + \Delta r_3$ 作为 D_k 而得到

$$S_E^{(1b)} = \hat{P}_{E_b}(\Delta r_2 + \Delta r_3) = \sum_R \chi_{E_b}^R R(\Delta r_2 + \Delta r_3)$$

$= 0 \times (\Delta r_2 + \Delta r_3) + 1 \times (\Delta r_1 + \Delta r_2) + (-1) \times (\Delta r_3 + \Delta r_1)$

$= \Delta r_2 - \Delta r_3$

归一化坐标为

$$S_E^{(1b)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_2 - \Delta r_3)$$

按同样方法，用$(\Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3)$和$(\Delta\beta_2 + \Delta\beta_3)$作为源坐标 D_k 时，可分别给出

$$S_E^{(2b)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$$

$$S_E^{(3b)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$$

现在必须证明这六个坐标是正交的。首先，$S_E^{(1a)}$ 与 $S_E^{(1b)}$ 是正交的，因为

$$\sum_k U_{jk} U_{lk} = \frac{2}{\sqrt{6}} \times 0 + \left(\frac{-1}{\sqrt{6}}\right) \times \frac{1}{\sqrt{2}} + \left(\frac{-1}{\sqrt{6}}\right) \times \left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)$$
$$= 0$$

$S_E^{(1a)}$ 和 $S_E^{(1b)}$ 很明显与其它 4 个坐标是正交的，因为 $S_E^{(2a)}$，$S_E^{(2b)}$，$S_E^{(3a)}$ 和 $S_E^{(3b)}$ 中不出现 $\Delta r_i (i = 1,2,3)$，同样可以看出 $S_E^{(2a)}$ 和 $S_E^{(2b)}$ 及 $S_E^{(3a)}$ 和 $S_E^{(3b)}$ 彼此也是正交的。

综上所述，这六个对称坐标是

$$S_E^{(1a)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)$$

$$S_E^{(2a)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$$

$$S_E^{(3a)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$$

$$S_E^{(1b)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_2 - \Delta r_3)$$

$$S_E^{(2b)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$$

$$S_E^{(3b)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$$

必须指出，源坐标的选择有些任意性，必须事先进行试验，使其所建立的对称坐标符合正交归一性。

另一方面，可能几个源坐标会给出相同的对称坐标，于是问题归结为试验各种源坐标，直至得到足够数目的真正对称坐标。

3）建立 U 矩阵

现在把 $CHCl_3$ 整套的 U 矩阵汇总如下：

$$U = \begin{array}{c} S_{A_1}^{(1)} \\ S_{A_1}^{(2)} \\ S_{A_1}^{(3)} \\ S_{A_1}^{(4)} \\ S_E^{(1a)} \\ S_E^{(2a)} \\ S_E^{(3a)} \\ S_E^{(1b)} \\ S_E^{(2b)} \\ S_E^{(3b)} \end{array} \overset{\begin{array}{cccccccccc} \Delta t & \Delta r_1 & \Delta r_2 & \Delta r_3 & \Delta\alpha_1 & \Delta\alpha_2 & \Delta\alpha_3 & \Delta\beta_1 & \Delta\beta_2 & \Delta\beta_3 \end{array}}{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}}$$

用 U 矩阵可把基于内坐标的 F 和 G 矩阵变换为基于对称坐标的 $\boldsymbol{F}$ 和 $\boldsymbol{G}$ 矩阵，于是 $\boldsymbol{F}$ 和 $\boldsymbol{G}$ 矩阵将沿主对角线发生裂块。A_1 简正振动为 4×4 的块，E 简正振动为 6×6 的块，而且 E 简正振动 6×6 的块对于 a 和 b 对裂成相等的 3×3 块，在块外的其它元素是 0。

对于 A_1 简正振动，$\boldsymbol{F}_{A_1}$ 矩阵块可分别由含有 A_1 对称坐标（前四行）的 U 矩阵的那部分得到，即 $\boldsymbol{F}_{A_1} = U_{A_1} FU_{A_1}^T$。对于 $\boldsymbol{G}$ 矩阵的计算此法也适用。然而，由于多余坐标 $S_{A_1}^{(4)}$ 的关系，4×4 的 A_1 久期行列式的根之一将为 0，由于 $S_{A_1}^{(4)}=0$，故 $\boldsymbol{F}_{A_1}$ 和 $\boldsymbol{G}_{A_1}$ 矩阵的第四行和第四列可简单的去掉。3×3 的 A_1 久期行列式将具有与保留多余坐标的 4×4 的 A_1 久期行列式相同的根。因为 $\boldsymbol{F}_{E_a}$ 和 $\boldsymbol{F}_{E_b}$ 矩阵的 $3\times3a$ 和 $3\times3b$ 块是相同的，仅需使用 U 矩阵中两套 E 中的一套（例如仅用后三行）。对于 $\boldsymbol{G}_{E_a}$ 和 $\boldsymbol{G}_{E_b}$ 矩阵也同样适用。

4) $CHCl_3$ 的 $\boldsymbol{G}$ 矩阵

$CHCl_3$ 的 $\boldsymbol{G}$ 矩阵可表示如下：

$$
\begin{array}{c}
\\
\Delta t\\ \Delta r_1\\ \Delta r_2\\ \Delta r_3\\ \Delta\alpha_1\\ \Delta\alpha_2\\ \Delta\alpha_3\\ \Delta\beta_1\\ \Delta\beta_2\\ \Delta\beta_3
\end{array}
\;\boldsymbol{G}=
\begin{array}{c}
\begin{array}{cccccccccc}
\Delta t & \Delta r_1 & \Delta r_2 & \Delta r_3 & \Delta\alpha_1 & \Delta\alpha_2 & \Delta\alpha_3 & \Delta\beta_1 & \Delta\beta_2 & \Delta\beta_3
\end{array}\\
\begin{bmatrix}
G_t & G_{tr} & G_{tr} & G_{tr} & G_{t\alpha} & G_{t\alpha} & G_{t\alpha} & G_{t\beta} & G_{t\beta} & G_{t\beta}\\
G_{tr} & G_r & G_{rr} & G_{rr} & G'_{r\alpha} & G_{r\alpha} & G_{r\alpha} & G_{r\beta} & G'_{r\beta} & G'_{r\beta}\\
G_{tr} & G_{rr} & G_r & G_{rr} & G_{r\alpha} & G'_{r\alpha} & G_{r\alpha} & G'_{r\beta} & G_{r\beta} & G'_{r\beta}\\
G_{tr} & G_{rr} & G_{rr} & G_r & G_{r\alpha} & G_{r\alpha} & G'_{r\alpha} & G'_{r\beta} & G'_{r\beta} & G_{r\beta}\\
G_{t\alpha} & G'_{r\alpha} & G_{r\alpha} & G_{r\alpha} & G_\alpha & G_{\alpha\alpha} & G_{\alpha\alpha} & G'_{\alpha\beta} & G_{\alpha\beta} & G_{\alpha\beta}\\
G_{t\alpha} & G_{r\alpha} & G'_{r\alpha} & G_{r\alpha} & G_{\alpha\alpha} & G_\alpha & G_{\alpha\alpha} & G_{\alpha\beta} & G'_{\alpha\beta} & G_{\alpha\beta}\\
G_{t\alpha} & G_{r\alpha} & G_{r\alpha} & G'_{r\alpha} & G_{\alpha\alpha} & G_{\alpha\alpha} & G_\alpha & G_{\alpha\beta} & G_{\alpha\beta} & G'_{\alpha\beta}\\
G_{t\beta} & G_{r\beta} & G'_{r\beta} & G'_{r\beta} & G'_{\alpha\beta} & G_{\alpha\beta} & G_{\alpha\beta} & G_\beta & G_{\beta\beta} & G_{\beta\beta}\\
G_{t\beta} & G'_{r\beta} & G_{r\beta} & G'_{r\beta} & G_{\alpha\beta} & G'_{\alpha\beta} & G_{\alpha\beta} & G_{\beta\beta} & G_\beta & G_{\beta\beta}\\
G_{t\beta} & G'_{r\beta} & G'_{r\beta} & G_{r\beta} & G_{\alpha\beta} & G_{\alpha\beta} & G'_{\alpha\beta} & G_{\beta\beta} & G_{\beta\beta} & G_\beta
\end{bmatrix}
\end{array}
$$

A_1 和 E 简正振动的 G 矩阵现在可由 $G = U\,G\,U^T$ 来确定。

A_1 简正振动的 U 矩阵为

$$
U_{A_1} = \begin{bmatrix}
\Delta t & \Delta r_1 & \Delta r_2 & \Delta r_3 & \Delta\alpha_1 & \Delta\alpha_2 & \Delta\alpha_3 & \Delta\beta_1 & \Delta\beta_2 & \Delta\beta_3 \\
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}}
\end{bmatrix}
$$

$$
U_{A_1}^T = \begin{bmatrix}
1 & 0 & 0 \\
0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\
0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\
0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\
0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} \\
0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} \\
0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} \\
0 & 0 & \frac{-1}{\sqrt{6}} \\
0 & 0 & \frac{-1}{\sqrt{6}} \\
0 & 0 & \frac{-1}{\sqrt{6}}
\end{bmatrix}
$$

于是

$$\boldsymbol{G}_{A_1}=U_{A_1}\,G\,U_{A_1}^T=$$

$$\begin{bmatrix} G_t & \sqrt{3}G_{tr} & \sqrt{\frac{3}{2}}(G_{t\alpha}-G_{t\beta}) \\ \sqrt{3}G_{tr} & G_r+2G_{rr} & \frac{1}{\sqrt{2}}(G'_{r\alpha}-G_{r\alpha})+\sqrt{2}(G_{r\alpha}-G'_{r\beta}) \\ \sqrt{\frac{3}{2}}(G_{t\alpha}-G_{t\beta}) & \frac{1}{\sqrt{2}}(G'_{r\alpha}-G_{r\beta})+\sqrt{2}(G_{r\alpha}-G'_{r\beta}) & \frac{G_\alpha}{2}+G_{\alpha\alpha}-G'_{\alpha\beta}-2G_{\alpha\beta}+\frac{G_\beta}{2}+G_{\beta\beta} \end{bmatrix}$$

用同样方法可得到 E 简正振动的 $\boldsymbol{G}$ 矩阵，但使用 E 对称坐标的 U 矩阵时，a 或 b 组均可使用，因为对 $\boldsymbol{G}$ 矩阵二者都给出同样的结果。

b 组 E 对称坐标的 U 矩阵为

$$\begin{matrix} \Delta t & \Delta r_1 & \Delta r_2 & \Delta r_3 & \Delta \alpha_1 & \Delta \alpha_2 & \Delta \alpha_3 & \Delta \beta_1 & \Delta \beta_2 & \Delta \beta_3 \end{matrix}$$

$$U_{E_b}=\begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

$$U_{E_b}^T = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

于是

$$G_{E_b} = U_{E_b} G U_{E_b}^T = \begin{bmatrix} G_r - G_{rr} & G'_{r\alpha} - G_{r\alpha} & G_{r\beta} - G'_{r\beta} \\ G'_{r\alpha} - G_{r\alpha} & G_\alpha - G_{\alpha\alpha} & G'_{\alpha\beta} - G_{\alpha\beta} \\ G_{r\beta} - G'_{r\beta} & G'_{\alpha\beta} - G_{\alpha\beta} & G_\beta - G_{\beta\beta} \end{bmatrix}$$

Wilson 等用矢量法已求出了四面体 G 矩阵元的计算公式，详见附录 I 表 2。$CHCl_3$ 的键角不正好是四面体的键角，但为了计算的方便而假定它是四面体，然后利用附录所列公式计算出 $CHCl_3$ 的 G 矩阵元。计算结果如下：

$$G_t = G_{rr}^2 = \mu_C + \mu_H$$

$$G_{tr} = G^1_{rr} = -\frac{1}{3}\mu_C$$

$$G_{t\alpha} = G^1_{r\phi}\binom{1}{1} = -\frac{2\sqrt{2}}{3}\rho_{CCl}\mu_C$$

$$G_{t\beta} = G^2_{r\phi} = -\frac{2\sqrt{2}}{3}\rho_{CCl}\mu_C$$

$$G_r = G^2_{rr} = \mu_C + \mu_{Cl}$$

$$G_{rr} = G^1_{rr} = -\frac{1}{3}\mu_C$$

$$G'_{r\alpha} = G^1_{r\phi}\binom{1}{1} = \frac{2\sqrt{2}}{3}\rho_{CCl}\mu_C$$

$$G_{r\alpha} = G^2_{r\phi} = -\frac{2\sqrt{2}}{3}\rho_{CCl}\mu_C$$

$$G_{r\beta} = G^2_{r\phi} = -\frac{2\sqrt{2}}{3}\rho_{CH}\mu_C$$

$$G'_{r\beta} = G^1_{r\phi}\binom{1}{1} = \frac{\sqrt{2}}{3}(\rho_{CH} + \rho_{CCl})\mu_C$$

$$G_\alpha = G^3_{\phi\phi} = \frac{8}{3}\rho^2_{CCl}\mu_C + 2\rho^2_{CCl}\mu_{Cl}$$

$$G_{\alpha\alpha} = G^2_{\phi\phi}\binom{1}{1} = -\frac{1}{2}\rho^2_{CCl}\mu_{Cl}$$

$$G'_{\alpha\beta} = G^1_{\phi\phi}\binom{1}{1} = -\frac{4}{3}(\rho^2_{CCl} + \rho_{CH}\rho_{CCl})\mu_C$$

$$G_{\alpha\beta} = G^1_{\phi\phi}\binom{1}{1} = -\left(\frac{2}{3}\rho^2_{CCl} - \frac{2}{3}\rho_{CH}\rho_{CCl}\right)\mu_C - \frac{1}{2}\rho^2_{CCl}\mu_{Cl}$$

$$G_\beta = G^3_{\phi\phi} = \rho^2_{CH}\mu_H + \rho^2_{CCl}\mu_{Cl} + \left(\rho^2_{CH} + \rho^2_{CCl} + \frac{2}{3}\rho_{CH}\rho_{CCl}\right)\mu_C$$

$$G_{\beta\beta} = G^2_{\phi\phi}\binom{1}{1} = -\frac{1}{2}\rho^2_{CH}\mu_H - \frac{1}{6}(3\rho^2_{CH} + 2\rho_{CH}\rho_{CCl} - 5\rho^2_{CCl})\mu_C$$

式中 μ_H,μ_C 和 μ_{Cl}是 H,C 和 Cl 原子质量的倒数,ρ_{CH}和 ρ_{CCl}是

C—H 和 C—Cl 键长的倒数。使用上面 G 矩阵元的计算结果后，A_1 和 E 简正振动的 G 矩阵变为

$$G_{A_1}=\begin{bmatrix} \mu_H+\mu_C & \frac{-1}{\sqrt{3}}\mu_C & \frac{4}{\sqrt{3}}\rho_{CCl}\mu_C \\ \frac{-1}{\sqrt{3}}\mu_C & \frac{1}{\sqrt{3}}\mu_C+\mu_{Cl} & \frac{-4}{\sqrt{3}}\rho_{CCl}\mu_C \\ \frac{4}{\sqrt{3}}\rho_{CCl}\mu_C & \frac{-4}{\sqrt{3}}\rho_{CCl}\mu_C & \frac{16}{3}\rho_{CCl}^2\mu_C+2\rho_{CCl}^2\mu_C \end{bmatrix}$$

$$G_E=\begin{bmatrix} \frac{4}{3}\mu_C+\mu_{Cl} & \frac{4\sqrt{2}}{3}\rho_{CCl}\mu_C & -(\sqrt{2}\rho_{CH}+\frac{\sqrt{2}}{3}\rho_{CCl})\mu_C \\ \frac{4\sqrt{2}}{3}\rho_{CCl}\mu_C & \frac{8}{3}\rho_{CCl}\mu_C+\frac{5}{2}\rho_{CCl}\mu_{Cl} & -\frac{2}{3}(\rho_{CCl}^2+3\rho_{CH}\rho_{CCl})\mu_C+\frac{1}{2}\rho_{CCl}^2\mu_{Cl} \\ -(\sqrt{2}\rho_{CH}+\frac{\sqrt{2}}{3}\rho_{CCl})\mu_C & \frac{-2}{3}(\rho_{CCl}^2+3\rho_{CH}\rho_{CCl})\mu_C+\frac{1}{2}\rho_{CCl}^2\mu_{Cl} & \frac{3}{2}\rho_{CH}^2\mu_H+\rho_{CCl}^2\mu_{Cl}+(\frac{3}{2}\rho_{CH}^2+\frac{1}{6}\rho_{CCl}^2+\rho_{CH}\rho_{CCl})\mu_C \end{bmatrix}$$

将质量的倒数 μ 和键长的倒数 ρ 代入上式，可求出 G 矩阵元的数值。当质量采用原子质量单位和键长采用埃(Å)时，

$$\mu_C=\frac{1}{12.0115}=0.083254$$

$$\mu_H=\frac{1}{1.00797}=0.99209$$

$$\mu_{Cl}=\frac{1}{35.453}=0.028206$$

$$\rho_{CH}=\frac{1}{1.1093}=0.90147$$

$$\rho_{CCl}=\frac{1}{1.77}=0.56497$$

于是求出的 $\boldsymbol{G}$ 矩阵为

$$
\boldsymbol{G}_{A_1}=\begin{bmatrix} 1.07534 & -0.048067 & 0.108631 \\ -0.048067 & 0.055957 & -0.062718 \\ 0.108631 & -0.062718 & 0.159751 \end{bmatrix}
$$

$$
\boldsymbol{G}_{E}=\begin{bmatrix} 0.139211 & 0.088697 & -0.125893 \\ 0.088697 & 0.093381 & -0.099282 \\ -0.129893 & -0.099282 & 1.406629 \end{bmatrix}
$$

5) $CHCl_3$ 的 $\boldsymbol{F}$ 矩阵

参照 $CHCl_3$ 的 G 矩阵,可以很容易求出 $CHCl_3$ 的 F 矩阵:

$$
\begin{array}{c} \\ \Delta t \\ \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta\alpha_1 \\ \Delta\alpha_2 \\ \Delta\alpha_3 \\ \Delta\beta_1 \\ \Delta\beta_2 \\ \Delta\beta_3 \end{array}
\quad
\boldsymbol{F}=
\begin{array}{c}
\begin{array}{cccccccccc} \Delta t & \Delta r_1 & \Delta r_2 & \Delta r_3 & \Delta\alpha_1 & \Delta\alpha_2 & \Delta\alpha_3 & \Delta\beta_1 & \Delta\beta_2 & \Delta\beta_3 \end{array} \\
\begin{bmatrix}
F_t & F_{tr} & F_{tr} & F_{tr} & F_{t\alpha} & F_{t\alpha} & F_{t\alpha} & F_{t\beta} & F_{t\beta} & F_{t\beta} \\
F_{tr} & F_r & F_{rr} & F_{rr} & F'_{r\alpha} & F_{r\alpha} & F_{r\alpha} & F_{r\beta} & F'_{r\beta} & F'_{r\beta} \\
F_{tr} & F_{rr} & F_r & F_{rr} & F_{r\alpha} & F'_{r\alpha} & F_{r\alpha} & F'_{r\beta} & F_{r\beta} & F'_{r\beta} \\
F_{tr} & F_{rr} & F_{rr} & F_r & F_{r\alpha} & F_{r\alpha} & F'_{r\alpha} & F'_{r\beta} & F'_{r\beta} & F_{r\beta} \\
F_{t\alpha} & F'_{r\alpha} & F_{r\alpha} & F_{r\alpha} & F_\alpha & F_{\alpha\alpha} & F_{\alpha\alpha} & F'_{\alpha\beta} & F_{\alpha\beta} & F_{\alpha\beta} \\
F_{t\alpha} & F_{r\alpha} & F'_{r\alpha} & F_{r\alpha} & F_{\alpha\alpha} & F_\alpha & F_{\alpha\alpha} & F_{\alpha\beta} & F'_{\alpha\beta} & F_{\alpha\beta} \\
F_{t\alpha} & F_{r\alpha} & F_{r\alpha} & F'_{r\alpha} & F_{\alpha\alpha} & F_{\alpha\alpha} & F_\alpha & F_{\alpha\beta} & F_{\alpha\beta} & F'_{\alpha\beta} \\
F_{t\beta} & F_{r\beta} & F'_{r\beta} & F'_{r\beta} & F'_{\alpha\beta} & F_{\alpha\beta} & F_{\alpha\beta} & F_\beta & F_{\beta\beta} & F_{\beta\beta} \\
F_{t\beta} & F'_{r\beta} & F_{r\beta} & F'_{r\beta} & F_{\alpha\beta} & F'_{\alpha\beta} & F_{\alpha\beta} & F_{\beta\beta} & F_\beta & F_{\beta\beta} \\
F_{t\beta} & F'_{r\beta} & F'_{r\beta} & F_{r\beta} & F_{\alpha\beta} & F_{\alpha\beta} & F'_{\alpha\beta} & F_{\beta\beta} & F_{\beta\beta} & F_\beta
\end{bmatrix}
\end{array}
$$

按照求 $\boldsymbol{G}$ 矩阵同样的方法,可以求出 $\boldsymbol{F}_{A_1}$ 和 $\boldsymbol{F}_E$ 矩阵。具体形式如下:

$$F_{A_1}=\begin{bmatrix} F_t & \sqrt{3}F_{tr} & \sqrt{\frac{3}{2}}(F_{t\alpha}-F_{t\beta}) \\ \sqrt{3}F_{tr} & F_r+2F_{rr} & \begin{matrix}\frac{1}{\sqrt{2}}(F'_{r\alpha}-F_{r\beta}) \\ +\sqrt{2}(F_{r\alpha}-F'_{r\beta})\end{matrix} \\ \sqrt{\frac{3}{2}}(F_{t\alpha}-F_{t\beta}) & \begin{matrix}\frac{1}{\sqrt{2}}(F'_{r\alpha}-F_{r\beta}) \\ +\sqrt{2}(F_{r\alpha}-F'_{r\beta})\end{matrix} & \begin{matrix}\frac{F_\alpha}{2}+F_{\alpha\alpha}-F'_{\alpha\beta} \\ -2F_{\alpha\beta}+\frac{F_\beta}{2}-F_{\beta\beta}\end{matrix} \end{bmatrix}$$

$$F_E=\begin{bmatrix} F_r-F_{rr} & F'_{r\alpha}-F_{r\alpha} & F_{r\beta}-F'_{r\beta} \\ F'_{r\alpha}-F_{r\alpha} & F_\alpha-F_{\alpha\alpha} & F'_{\alpha\beta}-F_{\alpha\beta} \\ F_{r\beta}-F'_{r\beta} & F'_{\alpha\beta}-F_{\alpha\beta} & F_\beta-F_{\beta\beta} \end{bmatrix}$$

为了计算 F 矩阵，必须知道分子的力常数。通常可根据有类似化学键和结构的化合物的相应数据设定力常数的初值，然后根据实验测量的频率(波数)用迭代的方法由计算机对力常数进行精化。但在这里仅考虑由一套给定的力常数来计算振动频率。表 3—29 给出的是 Zeitlow 所求得的力常数，使用这些值作为 F 矩阵元，可求出 F_{A_1} 和 F_E 矩阵如下：

$$F_{A_1}=\begin{bmatrix} 4.8540 & 0.1524 & 0.6765 \\ 0.1524 & 4.1834 & 0.4488 \\ 0.6765 & 0.4488 & 1.2774 \end{bmatrix}$$

$$F_E=\begin{bmatrix} 3.1256 & -0.6106 & 0.4884 \\ -0.6106 & 1.1588 & -0.1543 \\ 0.4884 & -0.1543 & 0.6437 \end{bmatrix}$$

表 3—29　$CHCl_3$ 分子假定的力常数

mdyne/Å	mdyne	mdyneÅ
F_t　4.8540	$F_{r\alpha} - F_{r\beta}$　0.5524	F_α　1.6064
F_r　3.4782	$F_{r\alpha}$　0.41388	F_β　0.6527
F_{tr}　0.0880	$F_{t\beta}$　0.3243	$F_{\alpha\alpha}$　0.4476
F_{rr}　0.3526	$F'_{r\alpha}$　−0.1968	$F_{\beta\beta}$　0.00899
	$F'_{r\beta}$　−0.1641	$F_{\alpha\beta}$　0.1543
		$F'_{\alpha\beta}$　0

6) $CHCl_3$ 的久期方程

对于 A_1 简正振动，其久期方程为

$$|G_{A_1}F_{A_1} - E\lambda| = \begin{vmatrix} 5.285864-\lambda & 0.011552 & 0.844660 \\ -0.267218 & 0.198617-\lambda & -0.087520 \\ 0.625809 & -0.174123 & 0.249407-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

解之

$$\lambda^3 - 0.573389\lambda^2 + 1.87698\lambda - 0.115741 = 0$$

求得 3 个根为

$$\lambda_1 = 5.389627$$
$$\lambda_2 = 0.262450$$
$$\lambda_3 = 0.0818236$$

根据

$$\nu = 1302.83\sqrt{\lambda}$$

可计算出 A_1 简正振动的 3 个频率为

$$\nu_1 = 3025\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$\nu_2 = 668\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$\nu_3 = 373\ \mathrm{cm}^{-1}$$

类似的方法用于 E 简正振动,其久期方程为

$$|\boldsymbol{G}_E\boldsymbol{F}_E - \boldsymbol{E}\lambda| = \begin{vmatrix} 0.317520-\lambda & 0.037822 & -0.029307 \\ 0.171724 & 0.069371-\lambda & -0.034997 \\ 0.341627 & -0.252782 & 0.857327-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

展可得

$$\lambda^3 - 1.24422\lambda^2 + 0.348389\lambda - 0.012012 = 0$$

解之

$$\lambda_4 = 0.851772$$
$$\lambda_5 = 0.352400$$
$$\lambda_6 = 0.0400481$$

因此

$$\nu_4 = 1203\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$\nu_5 = 774\ \mathrm{cm}^{-1}$$

$$\nu_6 = 261\ \text{cm}^{-1}$$

7）计算值和实验值的比较

计算的和实验观测的 $CHCl_3$ 简正振动的频率列于表 3—30 中。

表 3—30　$CHCl_3$ 简正振动频率比较

归属	观测值	计算值
ν_1	3019cm^{-1}	3025cm^{-1}
ν_2	668cm^{-1}	668cm^{-1}
ν_3	368cm^{-1}	373cm^{-1}
ν_4	1216cm^{-1}	1203cm^{-1}
ν_5	757cm^{-1}	774cm^{-1}
ν_6	261cm^{-1}	261cm^{-1}

由表 3—30 可见，计算值与实验值二者吻合得很好。

通过上述例子，说明了用群论方法从分子结构预言分子的振动光谱，并计算出基频峰的频率是完全可行的。

二、已知振动光谱，预测分子结构

群论在振动光谱中的另一重要应用，就是可从实验测得的振动光谱推测出分子结构。其具体步骤如下：

第一步，写出分子所有可能的结构；

第二步，对所有可能结构分别进行简正振动的对称性分析；

第三步，进行谱带分析，选出其中合理的分子结构；

第四步，在必要的情况下，对推测的结构给予实验证实。

下面以 SF_4 分子为例，说明预测分子结构的方法。

(1) 依据 SF_4 的分子组成，写出可能存在的 4 种结构，如图 3—27 所示。

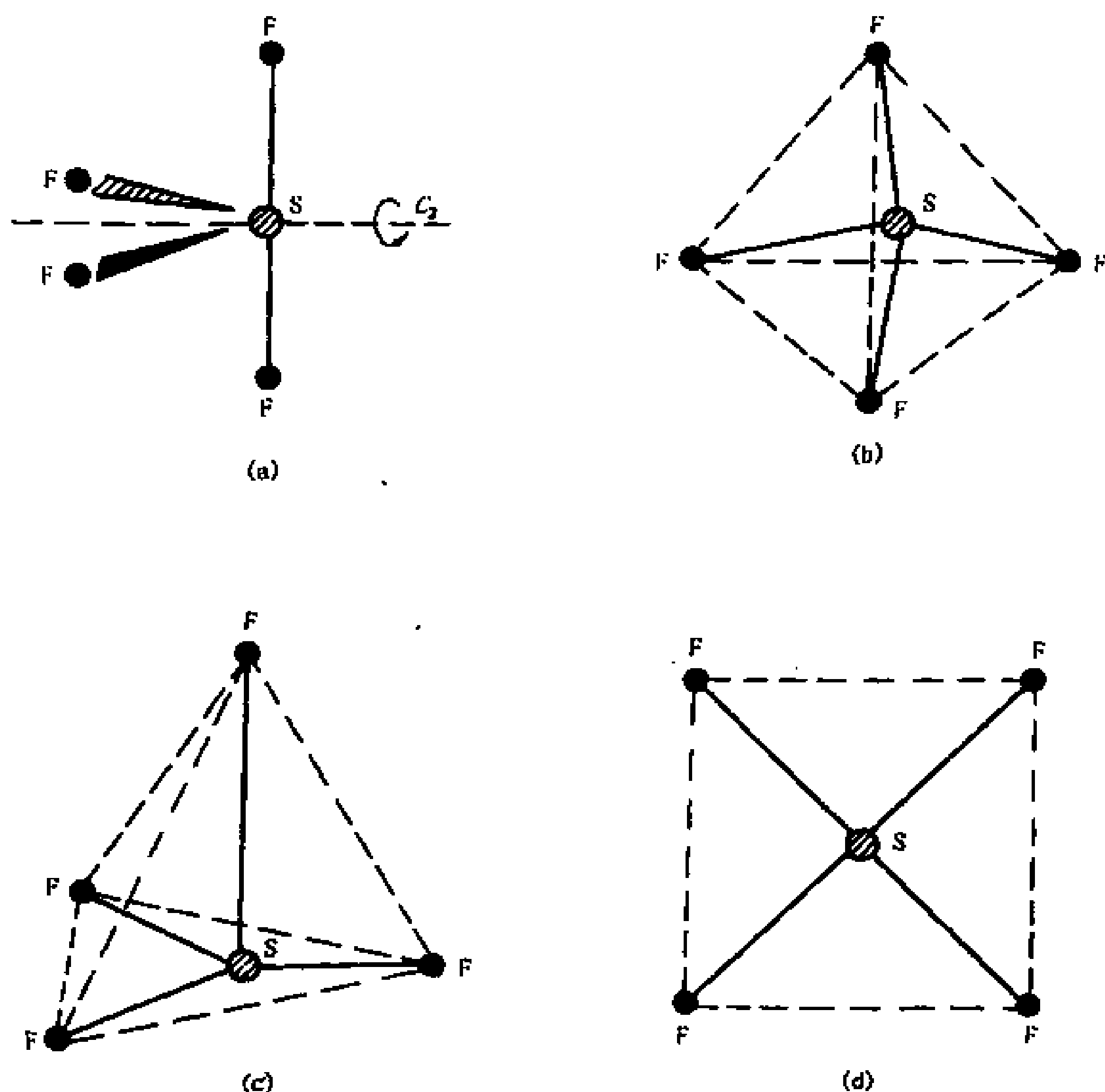


图 3—27　SF_4 可能的四种结构

(2) 简正振动对称性分析。

对图 3—27 所示的 SF_4 的 4 种可能结构分别进行简正振动的对称性分析。

① 假定属于(a)结构。(a)属于 C_{2v}点群，简正振动数目为 $3N-6=3\times5-6=9$。

首先定出分子在直角坐标系中的取向，见图 3—28，然后对分子进行简正振动对称性分析，见表 3—31。

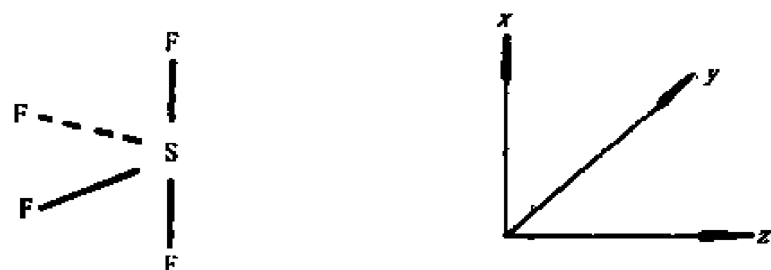


图 3—28 (a)在直角坐标系中的取向

表 3—31 (a)的简正振动对称性分析

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2,y^2,z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x,R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y,R_x	yz
Γ_{xyz}	3	−1	1	1		
不动原子数	5	1	3	3		
$\Gamma_{总}$	15	−1	3	3		
$\Gamma_{移}$	3	−1	1	1		
$\Gamma_{转}$	3	−1	−1	−1		
$\Gamma_{振}$	9	1	3	3		

利用约化公式约化，得

$$\Gamma_{振}=4A_1+A_2+2B_1+2B_2$$

对照 C_{2v}点群特征标表，判断上述 9 个简正振动的红外和

表 3—32　SF_4 分子 4 种可能结构的理论值与实验值比较

SF_4	理论值				实验值
	C_{2v}	T_d	C_{3v}	D_{4h}	
红外基频峰	8	2	6	3	5(或 7)
拉曼基频峰	9	4	6	3	5(或 8)

从红外光谱和拉曼光谱的理论值和实验值的比较，可以进行谱带分析：

① 首先分析是否属于 T_d 点群的四面体结构(b)或 D_{4h} 点群的四方平面型结构(d)。因为这两者的理论值与实验测得的结果偏差大，故可以确定 SF_4 分子不是四面体结构，也不是四方平面型结构。

② 然后再分析是否属于 C_{2v} 点群的(a)结构或 C_{3v} 点群的三角锥型结构(c)。由于它们红外光谱和拉曼光谱的理论值与实验值较为接近，不易准确鉴别，所以需配合其它技术进行验证。

(4) 采用其它技术进行验证。

对 SF_4 样品进行 ^{19}F 核磁共振分析，测得的核磁共振谱见图 3—29。

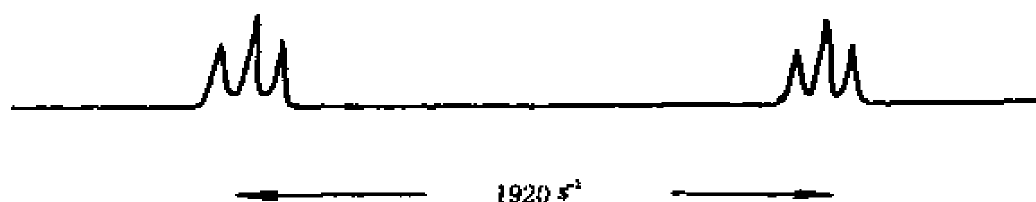


图 3—29　在 180K 下，SF_4 的 ^{19}F - NMR 谱

对(a),(b),(c)和(d)4种结构(见图3—30)进行下述分析:

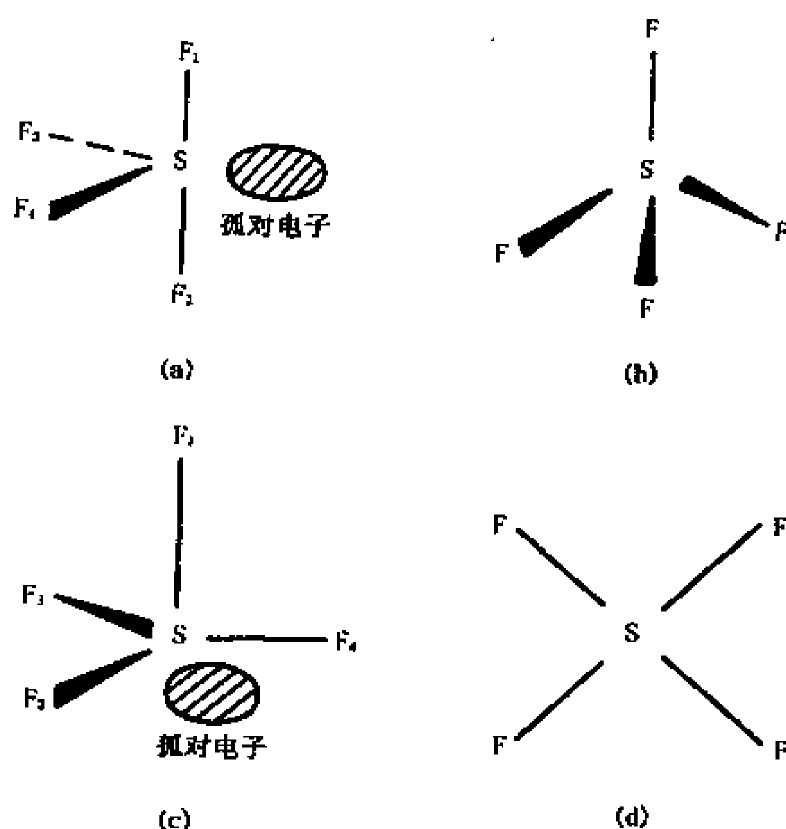


图3—30 SF_4 可能的4种结构分析

①结构(a)中,F_1 和 F_2,F_3 和 F_4 的化学环境相同,故其 ^{19}F-NMR谱应是化学位移不同的两个等强度的三重峰,与图3—29吻合。

②结构(b)中,4个F的化学环境完全相同,故其 ^{19}F-NMR谱只有一个峰,与图3—29不符合。

③ 结构(c)中,F_2,F_3 和 F_4 化学环境相同,它们的化学环境又不同于 F_1,因此在 ^{19}F-NMR谱中,应出现强度比为3:1的二重峰与四重峰,与图3—29不符合。

④ 结构(d)中，4 个 F 的化学环境相同，故 ^{19}F - NMR 谱只有一个峰，与图 3—29 不符合。

经过上述分析，可以证明 SF_4 属于 C_{2v} 点群，其结构为(a)。

从上面的实例中，我们可以了解到利用群论和光谱知识推测分子结构的一般方法和考虑问题的思路。

三、利用红外光谱分析固溶体中离子对的相对排布

目前振动光谱已被推广用于探讨固溶体或晶体中离子对的相对排布和相互作用。

具体步骤如下：

(1) 确定离子对的可能排布方式，对每种方式进行简正振动的对称性分析；

(2) 进行谱带分析，根据比较结果，确定离子对的相对排布

例如，已知 KCl 晶体混入 $CaSO_4$ 杂质，形成固溶体，实验测得的红外光谱如图 3—31 所示。

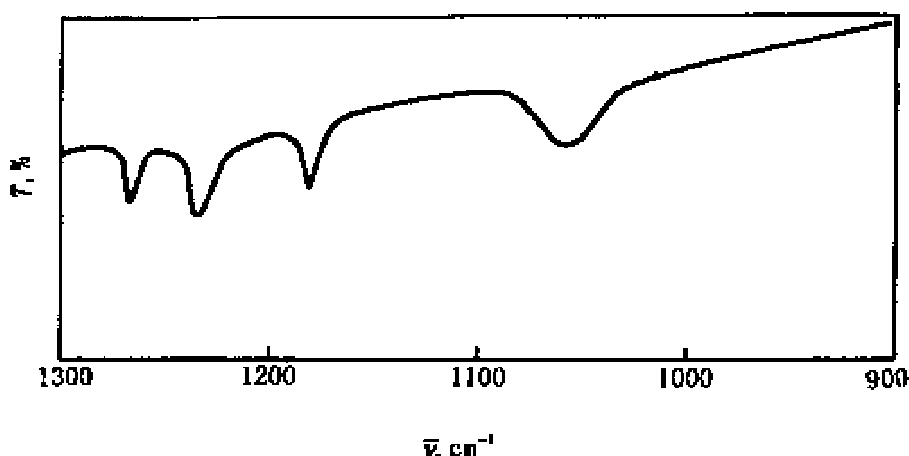


图 3—31　KCl 晶体掺入 $CaSO_4$ 杂质的 IR 光谱

图 3—32 是用 KBr 压片法，测得的 K_2SO_4 红外光谱。

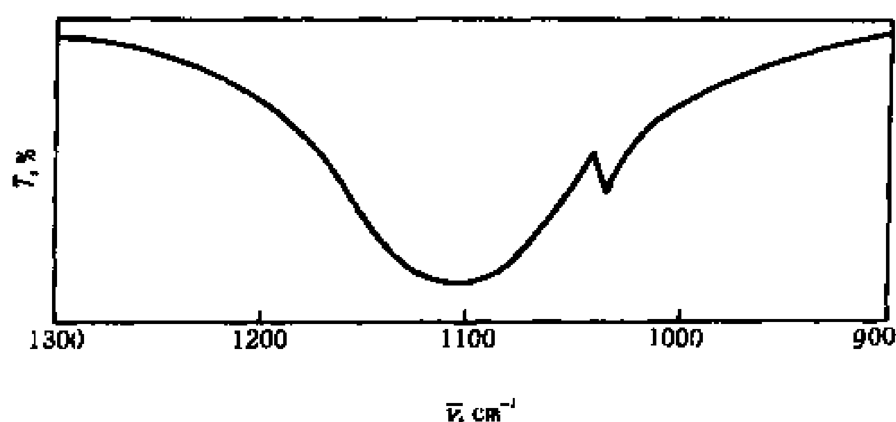


图 3—32 K_2SO_4 的 IR 光谱

1. *确定离子对的可能排布方式*

当没有 $CaSO_4$ 掺入时，KCl 晶胞如图 3—33(a)所示，K^+ 离子位于每个面的面心和各个项点，Cl^- 离子位于立方体的中心。

当 KCl 晶体掺入 $CaSO_4$ 时，离子对的可能排布方式有两种，如图 3—33(b)和(c)所示。

(b)中，一个 Ca^{2+} 代替了一个面心的 K^+，一个 SO_4^{2-} 代替了体心的 Cl^-。只是 S 代替了 Cl^-，每个 O 都各指向一个项点，4 个氧原子指向 4 个相间隔的项点。

(c)中，一个 Ca^{2+} 代替了一个顶点的 K^+，其它情况同(b)。

当 KCl 混入 $CaSO_4$ 时，取(b)或(c)这种情况，Ca^{2+} 对 SO_4^{2-} 的吸引力比 Ca^{2+} 对 Cl^- 的吸引力大，所以 Ca^{2+} 都落在 S 离子的晶胞上。置换 KCl 中的 K^+ 有两种可能，一是 Ca^{2+} 取代面心的 K^+，一是 Ca^{2+} 取代顶点的 K^+，到底是哪一种，用群论的方法可得以解释。

2. *简正振动的对称性分析*

(1) 不考虑 Ca^{2+} 时，SO_4^{2-} 是正四面体型，属于 T_d 点群，简

见表 3—33。

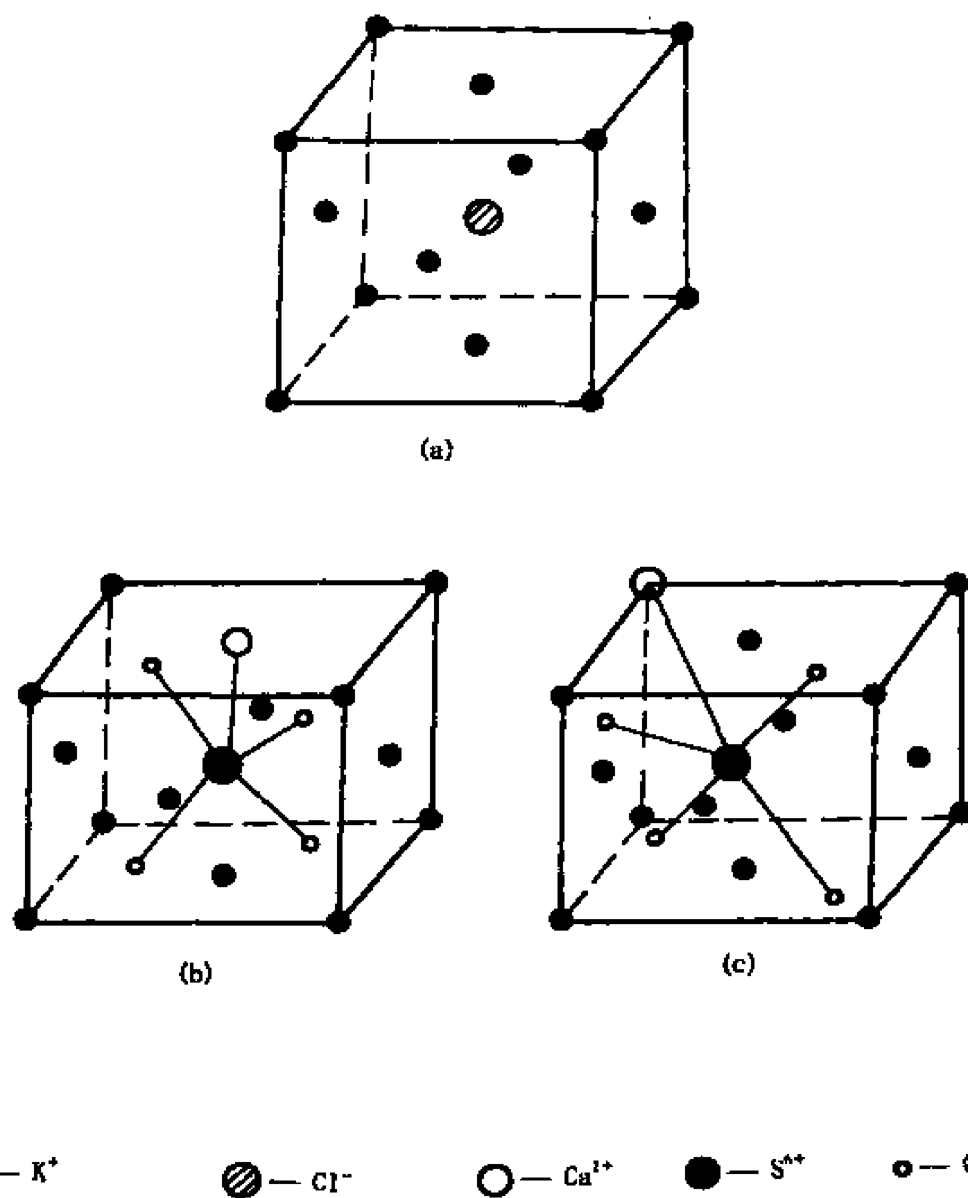


图 3—33 离子对的可能排布方式

正振动的数目为 $3N-6=3\times5-6=9$，简正振动的对称性分析见表 3—33。

表 3—33 SO_4^{2-} 的简正振动的对称性分析

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)
Γ_{xyz}	3	0	-1	-1	1		
不动原子数	5	2	1	1	3		
$\Gamma_{总}$	15	0	-1	-1	3		
$\Gamma_{平}$	3	0	-1	-1	1		
$\Gamma_{转}$	3	0	-1	1	-1		
$\Gamma_{振}$	9	0	1	-1	3		

利用约化公式约化，得

$$\Gamma_{振} = A_1 + E + 2T_2$$

经判断得知，$2T_2$ 简正振动是红外活性的，A_1 和 E 简正振动是红外非活性的。又以内坐标为基进行简正振动对称性分析，得出在两个红外活性的简正振动中，一个 T_2 是反对称伸缩振动，另一个 T_2 是弯曲振动。因此 SO_4^{2-} 的红外光谱应该有两个基频吸收峰，与图 3—32 相符。

(2) 如果 Ca^{2+} 占据面心(图 3—34),通过 S—Ca 是一个 C_2 轴,还有两个包括 C_2 的 σ_v,所以是 C_{2v}点群。此种情况,不可直接用 C_{2v}点群特征标表进行简正振动的对称性分析,而需到附录Ⅳ中查 T_d 与 C_{2v}的相关表。在相关表中,T_d 与 C_{2v}的关系如图 3—35 所示。

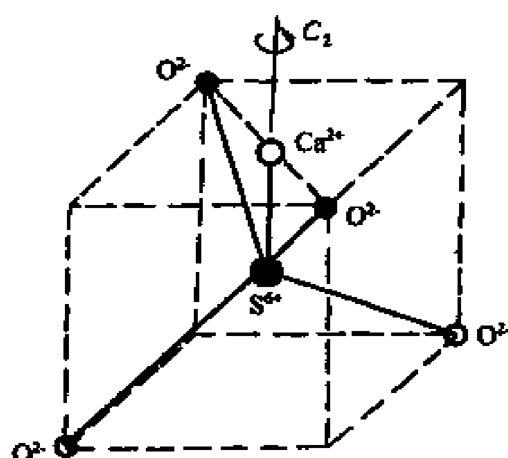


图 3—34 Ca^{2+} 占据面心

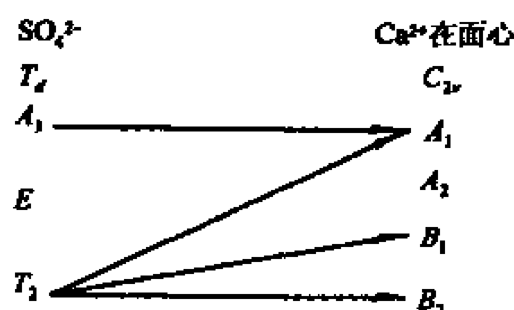


图 3—35 T_d 与 C_{2v}的相关图

由此可见,T_d 的 A_1 对应 C_{2v}的 A_1,T_d 的 T_2 对应 C_{2v}的 $A_1+B_1+B_2$。又知在 C_{2v}点群中,A_1,B_1 和 B_2 简正振动是红外活性的,所以可以判断,如果 Ca^{2+} 取代面心的 K^+,则其红外光谱应出现 4 个基频吸收峰,所对应的简正振动为 $2A_1+B_1+B_2$。

(3) 如果 Ca^{2+} 占据一个顶点(图 3—36),则通过 Ca－S－O 的直线是 1 个 C_3 轴,还有 3 个包含 C_3 轴的 σ_v,所以是 C_{3v}点群。

在相关表中,T_d与 C_{3v}的关系如图 3—37 所示。

可见,T_d 的 A_1 对应 C_{3v}的 A_1,T_d 的 T_2 对应 C_{3v}的 A_1+E。又知在 C_{3v}点群中,A_1 和 E 简正振动是红外活性的。由此可以

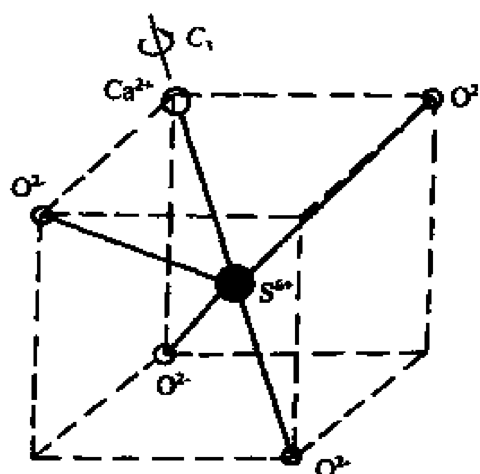


图 3—36　Ca^{2+} 占据一个顶点

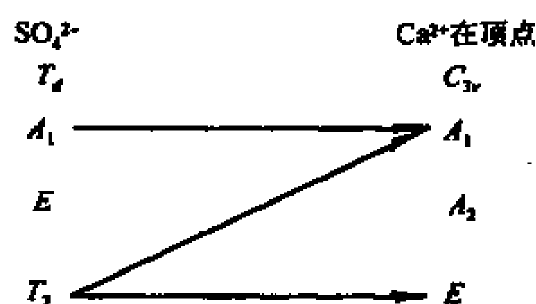


图 3—37　T_d 与 C_{3v} 的相关图

得出，如果 Ca^{2+} 取代一个顶点的 K^+，则其红外光谱应出现 3 个基频吸收峰，所对应的简正振动为 $2A_1+E$。

3. 进行谱带分析

将理论预测结果与图 3—31 所示的实验结果进行比较(表 3—34)，可以发现 Ca^{2+} 在面心的理论值与实验值吻合，即两者的红外光谱都是 4 个峰。所以可以得出，当 KCl 晶体混入 $CaSO_4$ 形成固溶体时，Ca^{2+} 是在面心，而不是在顶点。

表 3—34　理论预测结果与实验结果的比较

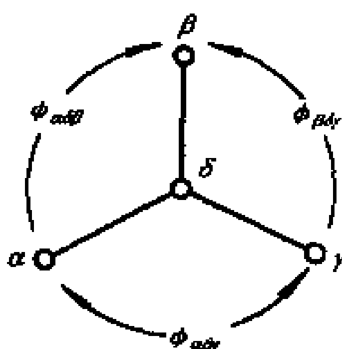
理论值		实验值
Ca^{2+} 在顶点 C_{3v}	Ca^{2+} 在面心 C_{2v}	
3 个峰	4 个峰	4 个峰

附录Ⅰ　G 矩阵元

G 矩阵的每个元素用一个双下标来注明，它表示所包含的内坐标的类型，对于原子间距离用 r，对于角度用 ϕ，因此 G 矩阵元将有 3 种主要类型：G_{rr}，$G_{\phi\phi}$ 和 $G_{r\phi}$。在每种类型中，根据内坐标所共有的原子数产生子类型，用上标表示共有的原子数。例如，$G_{r\phi}^{2}$ 是一个包含一个键 r 和一个角 ϕ，具有两个公用原子的矩阵元，两个坐标所共有的原子用双层的圆表示。

在一些 G 矩阵元的公式中，和 ϕ 与 r 一样，需要利用两种二面角，在 $G_{\phi\phi}^{2}\binom{1}{1}$ 和 $G_{r\phi}^{1}\binom{1}{1}$ 的表示式中，出现用 $\psi_{\alpha\beta\gamma}$ 表示的二面角，同时在 $G_{\phi\phi}^{2}\binom{1}{0}$，$G_{\phi\phi}^{1}\binom{2}{2}$ 和 $G_{r\phi}^{1}\binom{1}{2}$ 的表示式中，将发现一个被表示为 τ 的二面角。

ϕ 型的二面角由下面的图解定义：



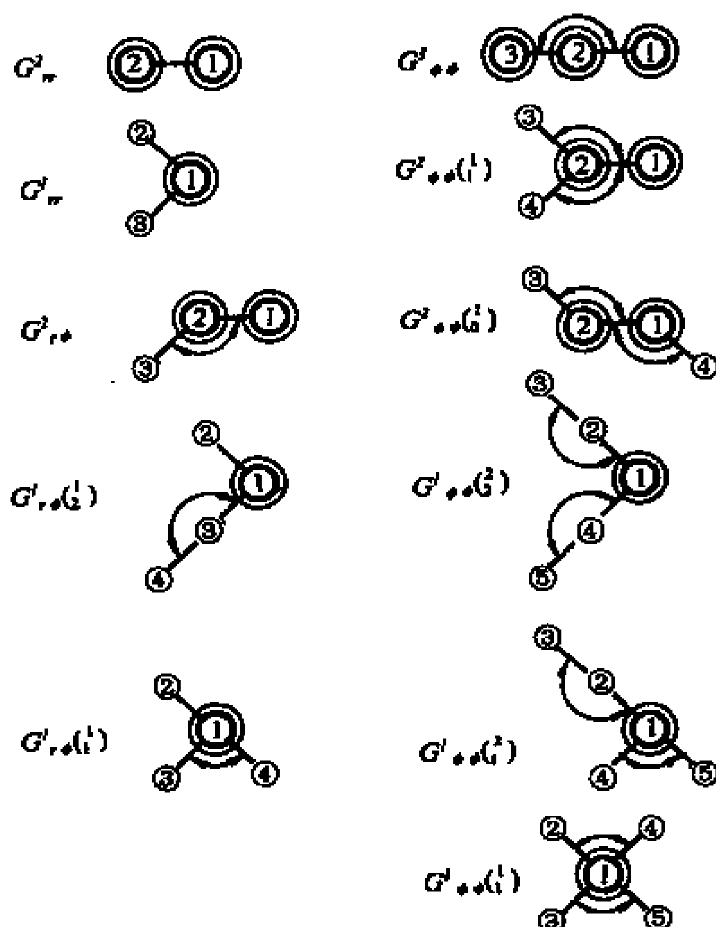
$$\cos\phi_{\alpha\beta\gamma}=\frac{\cos\phi_{\alpha\delta\gamma}-\cos\phi_{\alpha\delta\beta}\cos\phi_{\beta\delta\gamma}}{\sin\phi_{\alpha\delta\beta}\sin\phi_{\beta\delta\gamma}}$$

τ 型的两面角定义为：当原子 1，2，3，4 按顺序结合时，由原子 1，2，3 和 2，3，4 所成平面的夹角。当只包含两个这种平面时，如在 $G_{\phi\phi}^{2}\binom{1}{0}$ 和 $G_{r\phi}^{1}\binom{1}{2}$ 中，不带有下标的 τ 表示唯一的二面

角。在另外两种情况下，下标表示定义第一平面的一组原子的第一个和定义第二平面的另一组原子的最后一个。例如，在 $G^1_{\phi\phi}(^2_2)$中 τ_{25}表示由 3 个一组重叠的原子 2,1,4 和 1,4,5 所定义的两平面之间的角。

还须指出的是，在多于一个公用原子时，采用水平排列的图示方式。对于第一个下标所涉及的非公用原子置于水平线以上 45°，而对第二个下标所涉及的非公用原子置于水平线以下 45°，G 矩阵元后面所跟的括号里面上面的一个元即示出左上方非公用原子数，下面的一个元示出左下方的非公用原子数。

附图 1 为 G 矩阵元的图解和符号。



附图 1　G 矩阵元的图解和符号

附表 1—1　为 Wilson G 矩阵元的一般公式。

附表 1—2　为 $\phi=109.28^{\circ}$ 的 G 矩阵元公式。

附表 1—1　Wilson G 矩阵元一般公式

($C\phi=\cos\phi$, $S\phi=\sin\phi$)		
G_{rr}^{2}		$\mu_1+\mu_2$
G_{rr}^{1}		$\mu_1 C\phi$
$G_{r\phi}^{2}$		$-\rho_{23}\mu_2 S\phi$
$G_{r\phi}^{1}$	$\binom{1}{2}$	$\rho_{13}\mu_1 S\phi_1 C\tau$
	$\binom{1}{1}$	$-(\rho_{13}S\phi_{213}\phi_{234}+\rho_{14}S\phi_{214}C\phi_{234})\mu_1$
$G_{\phi\phi}^{3}$		$\rho_{12}{}^2\mu_1+\rho_{23}^2\mu_3+(\rho_{12}{}^2+\rho_{23}^2-2\rho_{12}\rho_{23}C\phi)\mu_2$
$G_{\phi\phi}^{2}$	$\binom{1}{1}$	$(\rho_{12}{}^2 C\phi_{314})\mu_1+[(\rho_{12}-\rho_{23}C\phi_{123}-\rho_{24}C\phi_{124})\rho_{12}C\psi_{314}+$ $(S\phi_{123}S\phi_{124}S^2\psi_{314}+C\phi_{324}C\psi_{314})\rho_{23}\rho_{24}]\mu_2$
	$\binom{1}{0}$	$-\rho_{12}C\tau[(\rho_{12}-\rho_{14}C\phi_1)\mu_1+(\rho_{12}-\rho_{23}C\phi_2)\mu_2]$
$G_{\phi\phi}^{1}$	$\binom{2}{2}$	$-(S\tau_{25}S\tau_{34}+C\tau_{25}C\tau_{34}C\phi_1)\rho_{12}\rho_{14}\mu_1$
	$\binom{2}{1}$	$[(S\phi_{214}-C\phi_{415}C\tau_{34}-S\phi_{215}C\tau_{35})\rho_{14}+(S\phi_{215}C\phi_{415}C\tau_{35}-S\phi_{214}$ $C\tau_{34})\rho_{15}]\rho_{12}\mu_1/S\phi_{415}$
	$\binom{1}{1}$	$[(C\phi_{415}-C\phi_{314}C\phi_{315}-C\phi_{214}C\phi_{215}+C\phi_{213}C\phi_{214}C\phi_{315})\rho_{12}\rho_{13}$ $+(C\phi_{413}-C\phi_{514}C\phi_{513}-C\phi_{214}C\phi_{213}+C\phi_{215}C\phi_{214}C\phi_{513})\rho_{12}\rho_{15}$ $+(C\phi_{215}-C\phi_{312}C\phi_{315}-C\phi_{412}C\phi_{415}+C\phi_{413}C\phi_{412}C\phi_{315})\rho_{14}\rho_{13}$ $+(C\phi_{213}-C\phi_{512}C\phi_{513}-C\phi_{412}C\phi_{413}+C\phi_{415}C\phi_{412}C\phi_{513})\rho_{14}\rho_{15}]$ $\mu_1/S\phi_{214}S\phi_{315}$

附表 1—2　$\phi = 109.28°$ 的 G 矩阵元

G_{rr}^{2}		$\mu_1 + \mu_2$
G_{rr}^{1}		$-\frac{1}{3}\mu_1$
$G_{r\phi}^{2}$		$-\frac{2\sqrt{2}}{3}\rho_{23}\mu_2$
$G_{r\phi}^{1}$	$\binom{1}{2}$	$\frac{2\sqrt{2}}{3}\rho_{13}\mu_1\cos\tau$
$G_{r\phi}^{1}$	$\binom{1}{1}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}(\rho_{13} + \rho_{14})\mu_1$
$G_{\phi\phi}^{3}$		$\rho_{12}^2\mu_1 + \rho_{23}^2\mu_3\ \frac{1}{3}(3\rho_{12}^2 + 3\rho_{23}^2 + \rho_{12}\rho_{23})\mu_2$
$G_{\phi\phi}^{2}$	$\binom{1}{1}$	$-\frac{1}{6}\{3\rho_{21}\mu_1 + [3\rho_{21}^2(\rho_{23} + \rho_{24})\rho_{21} - 5\rho_{23}\rho_{24}]\mu_2\}$
$G_{\phi\phi}^{2}$	$\binom{1}{0}$	$-\frac{1}{3}\rho_{12}\cos\tau[(3\rho_{12} + \rho_{14})\mu_1 + (3\rho_{12} + \rho_{23})\mu_2]$
$G_{\phi\phi}^{1}$	$\binom{2}{2}$	$-\frac{1}{3}(3\sin\tau_{25}\sin\tau_{34} - \cos\tau_{25}\cos\tau_{34})\rho_{12}\rho_{14}\mu_1$
$G_{\phi\phi}^{1}$	$\binom{2}{1}$	$-\frac{1}{3}[(3\cos\tau_{35} + \cos\tau_{34})\rho_{14} + (3\cos\tau_{34} + \cos\tau_{35})\rho_{15}]\rho_{12}$
$G_{\phi\phi}^{1}$	$\binom{1}{1}$	$-\frac{2}{3}(\rho_{12} + \rho_{14})(\rho_{13} + \rho_{15})\mu_1$

附录Ⅱ 特征标表

1. 无轴群

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	−1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	−1	x, y, z	

2. C_n 群

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	−1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (yz, xz)$

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} i \\ -i \end{matrix}$	$\begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -i \\ i \end{matrix}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	$\varepsilon = \exp(2\pi i/5)$	
A	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{matrix}$		(x^2-y^2, xy)

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$	
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	(x, y), (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}$		(x^2-y^2, xy)

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6	$\varepsilon = \exp(2\pi i/7)$	
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^3 \\ \varepsilon^{3*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{3*} \\ \varepsilon^3\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	(x, y), (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{3*} \\ \varepsilon^3\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^3 \\ \varepsilon^{3*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2\end{matrix}$		(x^2-y^2, xy)
E_3	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^3 \\ \varepsilon^{3*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{3*} \\ \varepsilon^3\end{matrix}$		

C_8	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7	$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$	
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1		
E_1	1	ε	i	-1	$-i$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	ε^*	(x, y),	(xz, yz)
	1	ε^*	$-i$	-1	i	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	ε	(R_x, R_y)	
E_2	1	i	-1	1	-1	$-i$	i	$-i$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-i$	-1	1	-1	i	$-i$	i		
E_3	1	$-\varepsilon$	i	-1	$-i$	ε^*	ε	$-\varepsilon^*$		
	1	$-\varepsilon^*$	$-i$	-1	i	ε	ε^*	$-\varepsilon$		

C_9	E	C_9	C_9^2	C_3	C_9^4	C_9^5	C_3^2	C_9^7	C_9^8	$\varepsilon = \exp(2\pi i/9)$	
A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	1	ε	ε^2	ε^3	ε^4	ε^{4*}	ε^{3*}	ε^{2*}	ε^*	(x, y),	(xz, yz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^{3*}	ε^{4*}	ε^4	ε^3	ε^2	ε	(R_x, R_y)	
E_2	1	ε^2	ε^4	ε^{3*}	ε^*	ε	ε^3	ε^{4*}	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	1	ε^{2*}	ε^{4*}	ε^3	ε	ε^*	ε^{3*}	ε^4	ε^2		
E_3	1	ε^3	ε^{3*}	1	ε^3	ε^{3*}	1	ε^3	ε^{3*}		
	1	ε^{3*}	ε^3	1	ε^{3*}	ε^3	1	ε^{3*}	ε^3		
E_4	1	ε^4	ε^*	ε^3	ε^{2*}	ε^2	ε^{3*}	ε	ε^{4*}		
	1	ε^{4*}	ε	ε^{3*}	ε^2	ε^{2*}	ε^3	ε^*	ε^4		

C_{10}	E	C_{10}	C_5	C_{10}^3	C_5^2	C_2	C_5^3	C_{10}^7	C_5^4	C_{10}^9	$\varepsilon=\exp(2\pi i/10)$	
A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	$\begin{Bmatrix}1\end{Bmatrix}$ 1	ε	ε^2	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	ε^{2*}	ε^*	(x,y), (R_x,R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε^{2*}	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$	ε^2	ε		
E_2	1	ε^2	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	ε^{2*}	1	ε^2	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	1	ε^{2*}	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	ε^2	1	ε^{2*}	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	ε^2		
E_3	1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$	ε^*	ε^2	−1	ε^{2*}	ε	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$		
	1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	ε	ε^{2*}	−1	ε^2	ε^*	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$		
E_4	1	$-\varepsilon^*$	ε^{2*}	ε^2	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	ε^{2*}	ε^2	$-\varepsilon$		
	1	$-\varepsilon$	ε^2	ε^{2*}	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	ε^2	ε^{2*}	$-\varepsilon^*$		

3. D_n 群

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	xz
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	z, R_z	
E	2	−1	0	$(x,y), (R_x,R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	2	0	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz,yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	z, R_z	
E_1	2	2cos72°	2cos144°	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz,yz)
E_2	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2, xy)

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz,yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

D_7	E	$2C_7$	$2C_7^2$	$2C_7^3$	$7C_2'$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	z, R_z	
E_1	2	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz,yz)
E_2	2	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	0		$(x^2-y^2 xy)$
E_3	2	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	0		

D_8	E	$2C_8$	$2C_4$	$2C_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz,yz)
E_2	2	0	-2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0		

D_9	E	$2C_9$	$2C_9^2$	$2C_3$	$2C_9^4$	$9C_2$		
A_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	-1	z, R_z	
E_1	2	$2C\frac{2\pi}{9}$	$2C\frac{4\pi}{9}$	-1	$2C\frac{8\pi}{9}$	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2C\frac{4\pi}{9}$	$2C\frac{8\pi}{9}$	-1	$2C\frac{2\pi}{9}$	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	-1	-1	2	-1	0		
E_4	2	$2C\frac{8\pi}{9}$	$2C\frac{2\pi}{9}$	-1	$2C\frac{4\pi}{9}$	0		

D_{10}	E	$2C_{10}$	$2C_5$	$2C_{10}^3$	$2C_5^2$	C_2	$5C_2'$	C_2''		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	-2	0	0	(x,y), (R_x,R_y)	(xz, yz)
E_2	2	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	-2	0	0		
E_4	2	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	-[illegible]$\frac{\pi}{5}$	2	0	0		

4. C_{nv}群

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	2cos72°	2cos144°	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2, xy)

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

C_{7v}	E	$2C_7$	$2C_7^2$	$2C_7^3$	$7\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	0		

C_{8v}	E	$2C_8$	$2C_4$	$2C_8^3$	C_2	$4\sigma_v$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	0	-2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0		

C_{9v}	E	$2C_9$	$2C_9^2$	$2C_3$	$2C_9^4$	$9\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	$2C\frac{2\pi}{9}$	$2C\frac{4\pi}{9}$	-1	$2C\frac{8\pi}{9}$	0	(x,y), (R_x,R_y)	(xz, yz)
E_2	2	$2C\frac{4\pi}{9}$	$2C\frac{8\pi}{9}$	-1	$2C\frac{2\pi}{9}$	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	-1	-1	2	-1	0		
E_4	2	$2C\frac{8\pi}{9}$	$2C\frac{2\pi}{9}$	-1	$2C\frac{4\pi}{9}$	0		

C_{10v}	E	$2C_{10}$	$2C_5$	$2C_{10}^3$	$2C_5^2$	C_2	$5\sigma_v$	$5\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	-2	0	0	(x,y), (R_x,R_y)	(xz,yz)
E_2	2	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{5}$	-2	0	0		
E_4	2	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	2	0	0		

5．C_{nh}群

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xz
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'	$\begin{Bmatrix}1\\1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{Bmatrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{Bmatrix}$	(x,y)	(x^2-y^2, xy)
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	$\begin{Bmatrix}1\\1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	(R_x,R_y)	(xz,yz)

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^2	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		x^2-y^2, xy
E_g	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}\right\}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1		
E_u	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}\right\}$	(x, y)	

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9	$\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$	
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_1'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(x, y)	
E_2'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}\right\}$		(x^2-y^2, xy)
A''	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
E_1''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^2\\-\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^{2*}\\-\varepsilon^2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^2\\-\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^{2*}\\-\varepsilon^2\end{matrix}\right\}$		

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3	$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_{1g}	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε		
E_{2g}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	(x, y)	
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$		
E_{2u}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1	ε^*	ε	-1	ε^*	ε		
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1	ε	ε^*	-1	ε	ε^*		

C_{7h}	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6	σ_h	S_7
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1
E_1'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	ε^3 ε^{3*}	ε^{3*} ε^3	ε^{2*} ε^2	ε^* ε	1 1	ε ε^*
E_2'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε^2 ε^{2*}	ε^{3*} ε^3	ε^* ε	ε ε^*	ε^3 ε^{3*}	ε^{2*} ε^2	1 1	ε^2 ε^{2*}
E_3'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε^3 ε^{3*}	ε^* ε	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	ε ε^*	ε^{3*} ε^3	1 1	ε^3 ε^{3*}
A''	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1
E_1''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	ε^3 ε^{3*}	ε^{3*} ε^3	ε^{2*} ε^2	ε^* ε	-1 -1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$
E_2''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε^2 ε^{2*}	ε^{3*} ε^3	ε^* ε	ε ε^*	ε^3 ε^{3*}	ε^{2*} ε^2	-1 -1	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$
E_3''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε^3 ε^{3*}	ε^* ε	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	ε ε^*	ε^{3*} ε^3	-1 -1	$-\varepsilon^3$ $-\varepsilon^{3*}$

C_{7h}	S_7^9	S_7^3	S_7^{11}	S_7^5	S_7^{13}	$\varepsilon = \exp(2\pi i/7)$	
A'	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'_1	ε^2 ε^{2*}	ε^3 ε^{3*}	ε^{3*} ε^3	ε^{2*} ε^2	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(x, y)	
E_2'	ε^{3*} ε^3	ε^* ε	ε ε^*	ε^3 ε^{3*}	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}\right\}$		(x^2-y^2, xy)
E_3'	ε^* ε	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	ε ε^*	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^{3*}\\\varepsilon^3\end{matrix}\right\}$		
A''	-1	-1	-1	-1	-1	z	
E_1''	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^3$ $-\varepsilon^{3*}$	$-\varepsilon^{3*}$ $-\varepsilon^3$	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	$-\varepsilon^{3*}$ $-\varepsilon^3$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^3$ $-\varepsilon^{3*}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^{2*}\\-\varepsilon^2\end{matrix}\right\}$		
E_3''	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^{3*}\\-\varepsilon^3\end{matrix}\right\}$		

C_{8h}	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7	i	S_8^5
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
E_{1g}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$
E_{2g}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$
E_{3g}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$
A_u	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
E_{1u}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$
E_{2u}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$
E_{3u}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$

C_{8h}	S_4^3	σ_h	S_4	S_8^7	S_8	S_8^3	$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	1	1	-1	-1	-1		
E_{1g}	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}\right\}$		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}\right\}$		
A_u	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	-1	-1	-1	1	1	1		
E_{1u}	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(x, y)	
E_{2u}	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}\right\}$		
E_{3u}	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$		

C_{9h}	E	C_9	C_9^2	C_3	C_9^4	C_9^5	C_3^2	C_9^7	C_9^8	σ_h	S_9
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
E_1'	1	ε	ε^2	ε^3	ε^4	ε^{4*}	ε^{3*}	ε^{2*}	ε^*	1	ε
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^{3*}	ε^{4*}	ε^4	ε^3	ε^2	ε	1	ε^*
E_2'	1	ε^2	ε^4	ε^{3*}	ε^*	ε	ε^3	ε^{4*}	ε^{2*}	1	ε^2
	1	ε^{2*}	ε^{4*}	ε^3	ε	ε^*	ε^{3*}	ε^4	ε^2	1	ε^{2*}
E_3'	1	ε^3	ε^{3*}	1	ε^3	ε^{3*}	1	ε^3	ε^{3*}	1	ε^3
	1	ε^{3*}	ε^3	1	ε^{3*}	ε^3	1	ε^{3*}	ε^3	1	ε^{3*}
E_4'	1	ε^4	ε^*	ε^3	ε^{2*}	ε^2	ε^{3*}	ε	ε^{4*}	1	ε^4
	1	ε^{4*}	ε	ε^{3*}	ε^2	ε^{2*}	ε^3	ε^*	ε^4	1	ε^{4*}
A''	1	1	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1
E_1''	1	ε	ε^2	ε^3	ε^4	ε^{4*}	ε^{3*}	ε^{2*}	ε^*	−1	$-\varepsilon$
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^{3*}	ε^{4*}	ε^4	ε^3	ε^2	ε	−1	$-\varepsilon^*$
E_2''	1	ε^2	ε^4	ε^{3*}	ε^*	ε	ε^3	ε^{4*}	ε^{2*}	−1	$-\varepsilon^2$
	1	ε^{2*}	ε^{4*}	ε^3	ε	ε^*	ε^{3*}	ε^4	ε^2	−1	$-\varepsilon^{2*}$
E_3''	1	ε^3	ε^{3*}	1	ε^3	ε^{3*}	1	ε^3	ε^{3*}	−1	$-\varepsilon^3$
	1	ε^{3*}	ε^3	1	ε^{3*}	ε^3	1	ε^{3*}	ε^3	−1	$-\varepsilon^{3*}$
E_4''	1	ε^4	ε^*	ε^3	ε^{2*}	ε^2	ε^{3*}	ε	ε^{4*}	−1	$-\varepsilon^4$
	1	ε^{4*}	ε	ε^{3*}	ε^2	ε^{2*}	ε^3	ε^*	ε^4	−1	$-\varepsilon^{4*}$

C_{9h}	S_9^{11}	S_9^3	S_9^{13}	S_9^5	S_9^{15}	S_9^7	S_9^{17}	$\varepsilon = \exp(2\pi i/9)$	
A'	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_1'	ε^2	ε^3	ε^4	ε^{4*}	ε^{3*}	ε^{2*}	ε^*	(x, y)	
	ε^{2*}	ε^{3*}	ε^{4*}	ε^4	ε^3	ε^2	ε		
E_2'	ε^4	ε^{3*}	ε^*	ε	ε^3	ε^{4*}	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	ε^{4*}	ε^3	ε	ε^*	ε^{3*}	ε^4	ε^2		
E_3'	ε^{3*}	1	ε^3	ε^{3*}	1	ε^3	ε^{3*}		
	ε^3	1	ε^{3*}	ε^3	1	ε^{3*}	ε^3		
E_4'	ε^*	ε^3	ε^{2*}	ε^2	ε^{3*}	ε	ε^{4*}		
	ε	ε^{3*}	ε^2	ε^{2*}	ε^3	ε^*	ε^4		
A''	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
E_1''	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^3$	$-\varepsilon^4$	$-\varepsilon^{4*}$	$-\varepsilon^{3*}$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^{3*}$	$-\varepsilon^{4*}$	$-\varepsilon^4$	$-\varepsilon^3$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$		
E_2''	$-\varepsilon^4$	$-\varepsilon^{3*}$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^3$	$-\varepsilon^{4*}$	$-\varepsilon^{2*}$		
	$-\varepsilon^{4*}$	$-\varepsilon^3$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{3*}$	$-\varepsilon^4$	$-\varepsilon^2$		
E_3''	$-\varepsilon^{3*}$	−1	$-\varepsilon^3$	$-\varepsilon^{3*}$	−1	$-\varepsilon^3$	$-\varepsilon^{3*}$		
	$-\varepsilon^3$	−1	$-\varepsilon^{3*}$	$-\varepsilon^3$	−1	$-\varepsilon^{3*}$	$-\varepsilon^3$		
E_4''	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^3$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{3*}$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{4*}$		
	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{3*}$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^3$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^4$		

C_{10h}	E	C_{10}	C_5	C_{10}^3	C_5^2	C_2	C_5^3	C_{10}^7	C_5^4	C_{10}^9	i	S_5^3	C_{10}^7
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1
E_{1g}	1	ε	ε^2	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	ε^{2*}	ε^*	1	ε	ε^2
	1	ε^*	ε^{2*}	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$	ε^2	ε	1	ε^*	ε^{2*}
E_{2g}	1	ε^2	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	ε^{2*}	1	ε^2	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	ε^{2*}	1	ε^2	$-\varepsilon^*$
	1	ε^{2*}	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	ε^2	1	ε^{2*}	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	ε^2	1	ε^{2*}	$-\varepsilon$
E_{3g}	1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$	ε^*	ε^2	−1	ε^{2*}	ε	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$	1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$
	1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	ε	ε^{2*}	−1	ε^2	ε^*	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$	1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$
E_{4g}	1	$-\varepsilon^*$	ε^{2*}	ε^2	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	ε^{2*}	ε^2	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	ε^{2*}
	1	$-\varepsilon$	ε^2	ε^{2*}	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	ε^2	ε^{2*}	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	ε^2
A_u	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1
B_u	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1
E_{1u}	1	ε	ε^2	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	ε^{2*}	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$
	1	ε^*	ε^{2*}	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$	ε^2	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$
E_{2u}	1	ε^2	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	ε^{2*}	1	ε^2	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	ε^{2*}	−1	$-\varepsilon^2$	ε^*
	1	ε^{2*}	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	ε^2	1	ε^{2*}	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	ε^2	−1	$-\varepsilon^{2*}$	ε
E_{3u}	1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$	ε^*	ε^2	−1	ε^{2*}	ε	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$	−1	ε^{2*}	ε
	1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	ε	ε^{2*}	−1	ε^2	ε^*	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$	−1	ε^2	ε^*
E_{4u}	1	$-\varepsilon^*$	ε^{2*}	ε^2	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	ε^{2*}	ε^2	$-\varepsilon$	1	ε^*	$-\varepsilon^{2*}$
	1	$-\varepsilon$	ε^2	ε^{2*}	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	ε^2	ε^{2*}	$-\varepsilon^*$	−1	ε	$-\varepsilon^2$

续表

C_{10h}	S_5^9	S_{10}^9	σ_h	S_{10}	S_5	S_{10}^3	S_5^7	$\varepsilon=\exp(2\pi i/10)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_{1g}	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	ε^{2*}	ε^*	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$	ε^2	ε		
E_{2g}	$-\varepsilon$	ε^{2*}	1	ε^2	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	$-\varepsilon^*$	ε^2	1	ε^{2*}	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	ε^2		
E_{3g}	ε^*	ε^2	-1	ε^{2*}	ε	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$		
	ε	ε^{2*}	-1	ε^2	ε^*	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$		
E_{4g}	ε^2	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	ε^{2*}	ε^2	$-\varepsilon$		
	ε^{2*}	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	ε^2	ε^{2*}	$-\varepsilon^*$		
A_u	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	ε^{2*}	ε^*	1	ε	ε^2	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	(x, y)	
	ε^2	ε	1	ε^*	ε^{2*}	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$		
E_{2u}	ε	$-\varepsilon^{2*}$	-1	$-\varepsilon^2$	ε^*	ε	$-\varepsilon^{2*}$		
	ε^*	$-\varepsilon^2$	-1	$-\varepsilon^{2*}$	ε	ε^*	$-\varepsilon^2$		
E_{3u}	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$	1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$	ε^*	ε^2		
	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$	1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	ε	ε^{2*}		
E_{4u}	$-\varepsilon^2$	ε	-1	ε^*	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^2$	ε		
	$-\varepsilon^{2*}$	ε^*	-1	ε	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{2*}$	ε^*		

6. D_{nh}群

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	2cos72°	2cos144°	0	2	2cos72°	2cos144°	0	(x, y)	
E_2'	2	2cos144°	2cos72°	0	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	2cos72°	2cos144°	0	−2	−2cos72°	−2cos144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	2cos144°	2cos72°	0	−2	−2cos144°	−2cos72°	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

D_{7h}	E	$2C_7$	$2C_7^2$	$2C_7^3$	$7C_2$	σ_h
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	1	1	−1	1
E_1'	2	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	0	2
E_2'	2	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	0	2
E_3'	2	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	0	2
A_1''	1	1	1	1	1	−1
A_2''	1	1	1	1	−1	−1
E_1''	2	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	0	−2
E_2''	2	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	0	−2
E_3''	2	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	0	−2

D_{7h}	$2S_7$	$2S_7^5$	$2S_7^3$	$7\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	1	−1	R_z	
E'_1	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	0	(x, y)	
E'_2	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	0		(x^2-y^2, xy)
E'_3	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	0		
A''_1	−1	−1	−1	−1		
A''_2	−1	−1	−1	1	z	
E''_1	$-2C\frac{2\pi}{7}$	$-2C\frac{4\pi}{7}$	$-2C\frac{6\pi}{7}$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E''_2	$-2C\frac{4\pi}{7}$	$-2C\frac{6\pi}{7}$	$-2C\frac{2\pi}{7}$	0		
E''_2	$-2C\frac{6\pi}{7}$	$-2C\frac{2\pi}{7}$	$-2C\frac{4\pi}{7}$	0		

D_{8h}	E	$2C_8$	$2C_8^3$	$2C_4$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$	i
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	1	1	−1	−1	1
B_{1g}	1	−1	−1	1	1	1	−1	1
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	1	1
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2
E_{2g}	2	0	0	−2	2	0	0	2
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	−1
A_{2u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1
B_{1u}	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1
B_{2u}	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2
E_{2u}	2	0	0	−2	2	0	0	−2
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2

续表

D_{8h}	$2S_8$	$2S_8^3$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	-1	-1	1	1	1	-1		
B_{2g}	-1	-1	1	1	-1	1		
E_{1g}	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	0	0	-2	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0		
A_{1u}	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1		
E_{1u}	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	0	0	2	-2	0	0		
E_{3g}	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0		

D_{9h}	E	$2C_9$	$2C_9^2$	$2C_3$	$2C_9^4$	$9C_2$	σ_h
A_1'	1	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	1	1	1	-1	1
E_1'	2	$2\text{C}\frac{2\pi}{9}$	$2\text{C}\frac{4\pi}{9}$	-1	$2\text{C}\frac{8\pi}{9}$	0	2
E_2'	2	$2\text{C}\frac{4\pi}{9}$	$2\text{C}\frac{8\pi}{9}$	-1	$2\text{C}\frac{2\pi}{9}$	0	2
E_3'	2	-1	-1	2	-1	0	2
E_4'	2	$2\text{C}\frac{8\pi}{9}$	$2\text{C}\frac{2\pi}{9}$	-1	$2\text{C}\frac{4\pi}{9}$	0	2
A_1''	1	1	1	1	1	1	-1
A_2''	1	1	1	1	1	-1	-1
E_1''	2	$2\text{C}\frac{2\pi}{9}$	$2\text{C}\frac{4\pi}{9}$	-1	$2\text{C}\frac{8\pi}{9}$	0	-2
E_2''	2	$2\text{C}\frac{4\pi}{9}$	$2\text{C}\frac{8\pi}{9}$	-1	$2\text{C}\frac{2\pi}{9}$	0	-2
E_3''	2	-1	-1	2	-1	0	-2
E_4''	2	$2\text{C}\frac{8\pi}{9}$	$2\text{C}\frac{2\pi}{9}$	-1	$2\text{C}\frac{4\pi}{9}$	0	-2

续表

D_{9h}	$2S_9$	$2S_9^7$	$2S_3$	$2S_9^5$	$9\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	1	-1	R_z	
E_1'	$2C\frac{2\pi}{9}$	$2C\frac{4\pi}{9}$	-1	$2C\frac{8\pi}{9}$	0	(x, y)	
E_2'	$2C\frac{4\pi}{9}$	$2C\frac{8\pi}{9}$	-1	$2C\frac{2\pi}{9}$	0		(x^2-y^2, xy)
E_3'	-1	-1	2	-1	0		
E_4'	$2C\frac{8\pi}{9}$	$2C\frac{2\pi}{9}$	-1	$2C\frac{4\pi}{9}$	0		
A_1''	-1	-1	-1	-1	-1		
A_2''	-1	-1	-1	-1	1	z	
E_1''	$-2C\frac{2\pi}{9}$	$-2C\frac{4\pi}{9}$	1	$-2C\frac{8\pi}{9}$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	$-2C\frac{4\pi}{9}$	$-2C\frac{8\pi}{9}$	1	$-2C\frac{2\pi}{9}$	0		
E_3''	1	1	-2	1	0		
E_4''	$-2C\frac{8\pi}{9}$	$-2C\frac{2\pi}{9}$	1	$-2C\frac{4\pi}{9}$	0		

D_{10h}	E	$2C_{10}$	$2C_5$	$2C_{10}^3$	$2C_5^2$	C_2	$5C_2'$	$5C_2''$	i
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	1
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1
E_{1g}	2	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	-2	0	0	2
E_{2g}	2	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	2	0	0	2
E_{3g}	2	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	-2	0	0	2
E_{4g}	2	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	2	0	0	2
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	1	-1
A_{2u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1
E_{1u}	2	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	-2	0	0	-2
E_{2u}	2	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	2	0	0	-2
E_{3u}	2	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	-2	0	0	-2
E_{4u}	2	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	2	0	0	-2

续表

D_{10h}	$2S_5^3$	$2S_{10}^3$	$2S_5$	$2S_{10}$	σ_h	$5\sigma_d$	$5\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	−1	1	−1	1	−1	−1	−1		
E_{1g}	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	−2	0	0		
E_{4g}	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	2	0	0		
A_{1u}	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	$-2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{5}$	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	−2	0	0		
E_{3u}	$2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	2	0	0		
E_{4u}	$2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	−2	0	0		

7. D_{nd}群

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	(x,y), (R_x,R_y)	(xz,yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x,R_y)	$(x^2-y^2,xy),(xz,yz)$
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x,y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i
A_{1g}	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	−1	1
E_{1g}	2	2cos72°	2cos144°	0	2
E_{2g}	2	2cos144°	2cos72°	0	2
A_{1u}	1	1	1	1	−1
A_{2u}	1	1	1	−1	−1
E_{1u}	2	2cos72°	2cos144°	0	−2
E_{2u}	2	2cos144°	2cos72°	0	−2

续表

D_{5d}	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	-1	R_z	
E_{1g}	$2\cos72°$	$2\cos144°$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	$2\cos144°$	$2\cos72°$	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	-1	-1	-1		
A_{2u}	-1	-1	1	z	
E_{1u}	$-2\cos72°$	$-2\cos144°$	0	(x, y)	
E_{2u}	$-2\cos144°$	$-2\cos72°$	0		

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	$-\sqrt{3}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	-1	-2	-1	1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	0	-2	0	2	0	-2	0	0		
E_4	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	-1	$\sqrt{3}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{7d}	E	$2C_7$	$2C_7^2$	$2C_7^3$	$7C_2$	i	$2S_{14}^5$	$2S_{14}^3$	$2S_{14}$	$7\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	R_z	
E_{1g}	2	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	0	2	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	0	2	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	0		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	2	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	0	2	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	z	
E_{1u}	2	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	0	-2	$-2C\frac{2\pi}{7}$	$-2C\frac{4\pi}{7}$	$-2C\frac{6\pi}{7}$	0	(x, y)	
E_{2u}	2	$2C\frac{4\pi}{7}$	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	0	-2	$-2C\frac{4\pi}{7}$	$-2C\frac{6\pi}{7}$	$-2C\frac{2\pi}{7}$	0		
E_{3u}	2	$2C\frac{6\pi}{7}$	$2C\frac{2\pi}{7}$	$2C\frac{4\pi}{7}$	0	-2	$-2C\frac{6\pi}{7}$	$-2C\frac{2\pi}{7}$	$-2C\frac{4\pi}{7}$	0		

D_{8d}	E	$2S_{16}$	$2C_8$	$2S_{16}^3$	$2C_4$	$2S_{16}^5$	$2C_8^3$	$2S_{16}^7$	C_2	$8C_2'$	$8\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$2C\frac{\pi}{8}$	$\sqrt{2}$	$2C\frac{3\pi}{8}$	0	$-2C\frac{3\pi}{8}$	$-\sqrt{2}$	$-2C\frac{\pi}{8}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$2C\frac{3\pi}{8}$	$-\sqrt{2}$	$-2C\frac{\pi}{8}$	0	$2C\frac{\pi}{8}$	$\sqrt{2}$	$-2C\frac{3\pi}{8}$	-2	0	0		
E_4	2	0	-2	0	2	0	-2	0	2	0	0		
E_5	2	$-2C\frac{3\pi}{8}$	$-\sqrt{2}$	$2C\frac{\pi}{8}$	0	$-2C\frac{\pi}{8}$	$\sqrt{2}$	$2C\frac{3\pi}{8}$	-2	0	0		
E_6	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	2	0	0		
E_7	2	$-2C\frac{\pi}{8}$	$\sqrt{2}$	$-2C\frac{3\pi}{8}$	0	$2C\frac{3\pi}{8}$	$-\sqrt{2}$	$2C\frac{\pi}{8}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{9d}	E	$2C_9$	$2C_9^2$	$2C_3$	$2C_9^4$	$9C_2$	i
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	1	1	−1	1
E_{1g}	2	$2C\frac{2\pi}{9}$	$2C\frac{4\pi}{9}$	−1	$2C\frac{8\pi}{9}$	0	2
E_{2g}	2	$2C\frac{4\pi}{9}$	$2C\frac{8\pi}{9}$	−1	$2C\frac{2\pi}{9}$	0	2
E_{3g}	2	−1	−1	2	−1	0	2
E_{4g}	2	$2C\frac{8\pi}{9}$	$2C\frac{2\pi}{9}$	−1	$2C\frac{4\pi}{9}$	0	2
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1
A_{2u}	1	1	1	1	1	−1	−1
E_{1u}	2	$2C\frac{2\pi}{9}$	$2C\frac{4\pi}{9}$	−1	$2C\frac{8\pi}{9}$	0	−2
E_{2u}	2	$2C\frac{4\pi}{9}$	$2C\frac{8\pi}{9}$	−1	$2C\frac{2\pi}{9}$	0	−2
E_{3u}	2	−1	−1	2	−1	0	−2
E_{4u}	2	$2C\frac{8\pi}{9}$	$2C\frac{2\pi}{9}$	−1	$2C\frac{4\pi}{9}$	0	−2

D_{9d}	$2S_{18}^7$	$2S_{18}^5$	$2S_{18}^3$	$2S_{18}$	$9\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	R_z	
E_{1g}	$2C\frac{2\pi}{9}$	$2C\frac{4\pi}{9}$	−1	$2C\frac{8\pi}{9}$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	$2C\frac{4\pi}{9}$	$2C\frac{8\pi}{9}$	−1	$2C\frac{2\pi}{9}$	0		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	−1	−1	2	−1	0		
E_{4g}	$2C\frac{8\pi}{9}$	$2C\frac{2\pi}{9}$	−1	$2C\frac{4\pi}{9}$	0		
A_{1u}	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1u}	$-2C\frac{2\pi}{9}$	$-2C\frac{4\pi}{9}$	1	$-2C\frac{8\pi}{9}$	0	(x, y)	
E_{2u}	$-2C\frac{4\pi}{9}$	$-2C\frac{8\pi}{9}$	1	$-2C\frac{2\pi}{9}$	0		
E_{3u}	1	1	−2	1	0		
E_{4u}	$-2C\frac{8\pi}{9}$	$-2C\frac{2\pi}{9}$	1	$-2C\frac{4\pi}{9}$	0		

D_{10d}	E	$2S_{20}$	$2C_{10}$	$2S_{20}^3$	$2C_5$	$2S_{20}^5$	$2S_{10}^3$
A_1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	1	1	1
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1
E_1	2	$2C\frac{\pi}{10}$	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{3\pi}{10}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	0	$-2C\frac{2\pi}{5}$
E_2	2	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	-2	$-2C\frac{\pi}{5}$
E_3	2	$2C\frac{3\pi}{10}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{10}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	0	$2C\frac{\pi}{5}$
E_4	2	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	2	$2C\frac{2\pi}{5}$
E_5	2	0	-2	0	2	0	-2
E_6	2	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	-2	$2C\frac{2\pi}{5}$
E_7	2	$-2C\frac{3\pi}{10}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{10}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	0	$2C\frac{\pi}{5}$
E_8	2	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	2	$-2C\frac{\pi}{5}$
E_9	2	$-2C\frac{\pi}{10}$	$2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{3\pi}{10}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	0	$-2C\frac{2\pi}{5}$

续表

D_{10d}	$2S_{20}^{7}$	$2C_5^2$	$2S_{20}^{9}$	C_2	$10C'_2$	$10\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	$-2C\frac{3\pi}{10}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{10}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	$-2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{5}$	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	$2C\frac{\pi}{10}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{3\pi}{10}$	-2	0	0		
E_4	$-2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	2	0	0		
E_5	0	2	0	-2	0	0		
E_6	$2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$-2C\frac{2\pi}{5}$	2	0	0		
E_7	$-2C\frac{\pi}{10}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{3\pi}{10}$	-2	0	0		
E_8	$2C\frac{2\pi}{5}$	$2C\frac{2\pi}{5}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	2	0	0		
E_9	$2C\frac{3\pi}{10}$	$-2C\frac{\pi}{5}$	$2C\frac{\pi}{10}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

8. S_n 群

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	z	x^2-y^2, xy
E	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	i $-i$	-1 -1	$\left.\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}\right\}$	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz,yz)

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	ε ε^*	ε^* ε	1 1	ε ε^*	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}\right\}$	(R_x,R_y)	(x^2-y^2, xy), (xz,yz)
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	ε ε^*	ε^* ε	-1 -1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(x,y)	

S_8	E	S_3	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7	$\varepsilon=\exp(2\pi i/8)$	
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	z	
E_1	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	ε ε^*	i $-i$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	-1 -1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-i$ i	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}\right\}$	(x,y), (R_x,R_y)	
E_2	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	i $-i$	-1 -1	$-i$ i	1 1	i $-i$	-1 -1	$\left.\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}\right\}$		(x^2-y^2, xy)
E_3	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$-\varepsilon^*$ ε	$-i$ i	ε ε^*	-1 -1	ε^* ε	i $-i$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}\right\}$		(xz,yz)

S_{10}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	i
A_g	1	1	1	1	1	1
E_{1g}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	ε^* ε	1 1
E_{2g}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε^2 ε^{2*}	ε^* ε	ε ε^*	ε^{2*} ε^2	1 1
A_u	1	1	1	1	1	-1
E_{1u}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	ε^* ε	-1 -1
E_{2u}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε^2 ε^{2*}	ε^* ε	ε ε^*	ε^{2*} ε^2	-1 -1

S_{10}	S_{10}^7	S_{10}^9	S_{10}	S_{10}^3	$\varepsilon = \exp(2\pi i/10)$	
A_g	1	1	1	1	R_z	(x^2+y^2, z^2)
E_{1g}	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	ε^2 ε^{2*}	ε^* ε	ε ε^*	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}\right\}$		(x^2-y^2, xy)
A_u	-1	-1	-1	-1	z	
E_{1u}	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(x, y)	
E_{2u}	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^{2*}\\-\varepsilon^2\end{matrix}\right\}$		

9. 立方体群

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
T	3	0	0	-1	$(R_x,R_y,R_z),(x,y,z)$	(xy,xz,yz)

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
E_g	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{rcases}1\\1\end{rcases}$		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
E_u	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{rcases}-1\\-1\end{rcases}$		
T_g	3	0	0	-1	1	0	0	-1	(R_x,R_y,R_z)	(xz,yz,xy)
T_u	3	0	0	-1	-1	0	0	1	(x,y,z)	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2,x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x,R_y,R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x,y,z)	(xy,xz,yz)

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	-1	1	1	-1		
E	2	0	2	-1	0		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
T_1	3	1	-1	0	-1	(R_x,R_y,R_z), (x,y,z)	
T_2	3	-1	-1	0	1		(xy,xz,yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ $(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-$ $y^2,x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(R_x,$ $R_y,R_z)$	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz,yz,xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x,y,z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

10. 线型分子的 $C_{\infty v}$ 群和 $D_{\infty h}$ 群

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	$\cdots$	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	$\cdots$	-1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0		(x^2-y^2, xy)
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\cdots$	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	$\cdots$	1	1	1	$\cdots$	1		x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	$\cdots$	-1	1	1	$\cdots$	-1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\phi$	$\cdots$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0		(x^2-y^2, xy)
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		
Σ_u^+	1	1	$\cdots$	1	-1	-1	$\cdots$	-1	z	
Σ_u^-	1	1	$\cdots$	1	-1	-1	$\cdots$	1		
Π_u	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	-2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0	-2	$-2\cos 2\phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

11．二十面体群

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$
A_g	1	1	1	1	1
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1
G_g	4	−1	−1	1	0
H_g	5	0	0	−1	1
A_u	1	1	1	1	1
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1
G_u	4	−1	−1	1	0
H_u	5	0	0	−1	1

I_h	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ		
A_g	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	(R_x,R_y,R_z)	
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1		
G_g	4	−1	−1	1	0		
H_g	5	0	0	−1	1		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2,$ $xy,xz,yz)$
A_u	−1	−1	−1	−1	−1		
T_{1u}	−3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	(T_x,T_y,T_z)	
T_{2u}	−3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1		
G_u	−4	1	1	−1	0		
H_u	−5	0	0	1	−1		

附录Ⅲ　直积表

附标规则

$g \times g = g$

$u \times u = g$

$g \times u = u$

$' \times ' = '$

$'' \times '' = '$

$' \times '' = ''$

$1 \times 1 = 1$

$2 \times 2 = 1$

$1 \times 2 = 2$（D_2 和 D_{2h}不适用）

C_s	A'	A''
A'	A'	A''
A''		A'

C_i	A_g	A_u
A_g	A_g	A_u
A_u		A_g

C_2, C_{2h}'	A	B
A	A	B
B		A

C_{2v}	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2		A_1	B_2	B_1
B_1			A_1	A_2
B_2				A_1

D_2, D_{2h}'	A	B_1	B_2	B_3
A	A	B_1	B_2	B_3
B_1		A	B_3	B_2
B_2			A	B_1
B_3				A

C_3, C_{3h}^3, S_6^1	A	E
A	A	E
E		$[A]+A+E$

C_{3v}, D_3, D_{3d}^1, D_{3h}^3	A_1	A_2	E
A_1	A_1	A_2	E
A_2		A_1	E
E			$A_1+[A_2]+E$

C_4, C_{4h}^1, S_4	A	B	E
A	A	B	E
B		A	E
E			$[A]+A+2B$

C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}^1	A_1	A_2	B_1	B_2	E
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E
A_2		A_1	B_2	B_1	E
B_1			A_1	A_2	E
B_2				A_1	E
E					$A_1+[A_2]+B_1+B_2$

C_5, C_{5h}^3, S_{10}^1	A	E_1	E_2
A	A	E_1	E_2
E_1		$[A]+A+E_2$	E_1+E_2
E_2			$[A]+A+E_1$

$C_{5v}, D_5, D_{5d}^1, D_{5h}^3$	A_1	A_2	E_1	E_2
A_1	A_1	A_2	E_1	E_2
A_2		A_1	E_1	E_2
E_1			$A_1+[A_2]+E_2$	E_1+E_2
E_2				$A_1+[A_2]+E_1$

C_6, C_{6h}^1	A	B	E_1	E_2
A	A	B	E_1	E_2
B		A	E_2	E_1
E_1			$[A]+A+E_2$	$2B+E_1$
E_2				$[A]+A+E_2$

C_{6v}, D_6, D_{6h}[1]	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_2		A_1	B_2	B_1	E_1	E_2
B_1			A_1	A_2	E_2	E_1
B_2				A_1	E_2	E_1
E_1					$A_1+[A_2]+E_2$	$B_1+B_2+E_1$
E_2						$A_1+[A_2]+E_2$

D_{6d}	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_2		A_1	B_2	B_1	E_1	E_2
B_1			A_1	A_2	E_5	E_4
B_2				A_1	E_5	E_4
E_1					$A_1+[A_2]+E_2$	E_1+E_3
E_2						$A_1+[A_2]+E_4$
E_3						
E_4						
E_5						

续表

D_{6d}	E_3	E_4	E_5
A_1	E_3	E_4	E_5
A_2	E_3	E_4	E_5
B_1	E_3	E_2	E_1
B_2	E_3	E_2	E_1
E_1	E_2+E_4	E_3+E_5	$B_1+B_2+E_4$
E_2	E_1+E_5	$B_1+B_2+E_2$	E_3+E_5
E_3	$A_1+[A_2]+B_1+B_2$	E_1+E_5	E_2+E_4
E_4		$A_1+[A_2]+E_4$	E_1+E_3
E_5			$A_1+[A_2]+E_2$

$C_7, C_{7h}{}^3$	A	E_1	E_2	E_3
A	A	E_1	E_2	E_3
E_1		$[A]+A+E_2$	E_1+E_3	E_2+E_3
E_2			$[A]+A+E_3$	E_1+E_2
E_3				$[A]+A+E_1$

$C_{7v}, D_7, D_{7d}^1, D_{7h}^3$	A_1	A_2	E_1	E_2	E_3
A_1	A_1	A_2	E_1	E_2	E_3
A_2		A_1	E_1	E_2	E_3
E_1			$A_1 + [A_2] + E_2$	$E_1 + E_3$	$E_2 + E_3$
E_2				$A_1 + [A_2] + E_3$	$E_1 + E_2$
E_3					$A_1 + [A_2] + E_1$

C_8, C_{8h}^1, S_8	A	B	E_1	E_2	E_3
A	A	B	E_1	E_2	E_3
B		A	E_3	E_2	E_1
E_1			$[A] + A + E_2$	$E_1 + E_3$	$2B + E_2$
E_2				$[A] + A + 2B$	$E_1 + E_3$
E_3					$[A] + A + E_2$

$D_{4d}, C_{8v}, D_8, D_{8h}^1$	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2		A_1	B_2	B_1
B_1			A_1	A_2
B_2				A_1
E_1				
E_2				
E_3				

续表

$D_{4d}, C_{8v}, D_8, D_{8h}$[1]	E_1	E_2	E_3
A_1	E_1	E_2	E_3
A_2	E_1	E_2	E_3
B_1	E_3	E_2	E_1
B_2	E_3	E_2	E_1
E_1	$A_1+[A_2]+E_2$	E_1+E_3	$B_1+B_2+E_2$
E_2		$A_1+[A_2]+B_1+B_2$	E_1+E_3
E_3			$A_1+[A_2]+E_2$

D_{8d}	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2	E_3
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2	E_3
A_2		A_1	B_2	B_1	E_1	E_2	E_3
B_1			A_1	A_2	E_7	E_6	E_5
B_2				A_1	E_7	E_6	E_5
E_1					$A_1+[A_2]+E_2$	E_1+E_3	E_2+E_4
E_2						$A_1+[A_2]+E_4$	E_1+E_5
E_3							$A_1+[A_2]+E_6$
E_4							
E_5							
E_6							
E_7							

续表

D_{8d}	E_4	E_5	E_6	E_7
A_1	E_4	E_5	E_6	E_7
A_2	E_4	E_5	E_6	E_7
B_1	E_4	E_3	E_2	E_1
B_2	E_4	E_3	E_2	E_1
E_1	$E_3 + E_5$	$E_4 + E_6$	$E_5 + E_7$	$B_1 + B_2 + E_6$
E_2	$E_2 + E_6$	$E_3 + E_7$	$B_1 + B_2 + E_4$	$E_5 + E_7$
E_3	$E_1 + E_7$	$B_1 + B_2 + E_2$	$E_3 + E_7$	$E_4 + E_6$
E_4	$A_1 + [A_2] + B_1 + B_2$	$E_1 + E_7$	$E_2 + E_6$	$E_3 + E_5$
E_5		$A_1 + [A_2] + E_6$	$E_1 + E_5$	$E_2 + E_4$
E_6			$A_1 + [A_2] + E_4$	$E_1 + E_3$
E_7				$A_1 + [A_2] + E_2$

C_9, C_{9h}^3	A	E_1	E_2	E_3	E_4
A	A	E_1	E_2	E_3	E_4
E_1		$[A] + A + E_2$	$E_1 + E_3$	$E_2 + E_4$	$E_3 + E_4$
E_2			$[A] + A + E_4$	$E_1 + E_4$	$E_2 + E_3$
E_3				$[A] + A + E_3$	$E_1 + E_3$
E_4					$[A] + A + E_1$

C_{9v}, D_9, D_{9d}^1, D_{9h}^3	A_1	A_2	E_1	E_2	E_3	E_4
A_1	A_1	A_2	E_1	E_2	E_3	E_4
A_2		A_1	E_1	E_2	E_3	E_4
E_1			$A_1+[A_2]+E_2$	E_1+E_3	E_2+E_4	E_3+E_4
E_2				$A_1+[A_2]+E_4$	E_1+E_4	E_2+E_3
E_3					$A_1+[A_2]+E_3$	E_1+E_2
E_4						$A_1+[A_2]+E_1$

C_{10}, C_{10h}^1	A	B	E_1	E_2	E_3	E_4
A	A	B	E_1	E_2	E_3	E_4
B		A	E_4	E_3	E_2	E_1
E_1			$[A_1]+A+E_2$	E_3+E_4	E_2+E_4	$2B+E_2$
E_2				$[A]+A+E_4$	$2B+E_1$	E_2+E_4
E_3					$[A]+A+E_4$	E_1+E_3
E_4						$[A]+A+E_2$

C_{10v}, D_{10}, D_{10h}[1]	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1
A_2		A_1	B_2	B_1	E_1
B_1			A_1	A_2	E_4
B_2				A_1	E_4
E_1					$A_1 + [A_2] + E_2$
E_2					
E_3					
E_4					

C_{10v}, C_{10}, C_{10h}[1]	E_2	E_3	E_4
A_1	E_2	E_3	E_4
A_2	E_2	E_3	E_4
B_1	E_3	E_2	E_1
B_2	E_3	E_2	E_1
E_1	$E_1 + E_3$	$E_2 + E_4$	$B_1 + B_2 + E_3$
E_2	$A_1 + [A_2] + E_4$	$B_1 + B_2 + E_1$	$E_2 + E_4$
E_3		$A_1 + [A_2] + E_4$	$E_1 + E_3$
E_4			$A_1 + [A_2] + E_2$

D_{10d}	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_2		A_1	B_2	B_1	E_1	E_2
B_1			A_1	A_2	E_9	E_8
B_2				A_1	E_9	E_8
E_1					$A_1+[A_2]+E_2$	E_1+E_3
E_2						$A_1+[A_2]+E_4$
E_3						
E_4						
E_5						
E_6						
E_7						
E_8						
E_9						

D_{10d}	E_3	E_4	E_5
A_1	E_3	E_4	E_5
A_2	E_3	E_4	E_5
B_1	E_7	E_6	E_5
B_2	E_7	E_6	E_5
E_1	E_2+E_4	E_3+E_5	E_4+E_6
E_2	E_1+E_5	E_2+E_6	E_3+E_7
E_3	$A_1+[A_2]+E_6$	E_1+E_7	E_2+E_8
E_4		$A_1+[A_2]+E_8$	E_1+E_9
E_5			$A_1+[A_2]+B_1+B_2$
E_6			
E_7			
E_8			
E_9			

续表

D_{10d}	E_6	E_7	E_8	E_9
A_1	E_6	E_7	E_8	E_9
A_2	E_6	E_7	E_8	E_9
B_1	E_4	E_3	E_2	E_1
B_2	E_4	E_3	E_2	E_1
E_1	$E_5 + E_7$	$E_6 + E_8$	$E_7 + E_9$	$B_1 + B_2 + E_8$
E_2	$E_4 + E_8$	$E_5 + E_9$	$B_1 + B_2 + E_6$	$E_7 + E_9$
E_3	$E_3 + E_9$	$B_1 + B_2 + E_4$	$E_5 + E_9$	$E_6 + E_8$
E_4	$B_1 + B_2 + E_2$	$E_3 + E_9$	$E_4 + E_8$	$E_5 + E_7$
E_5	$E_1 + E_9$	$E_2 + E_8$	$E_3 + E_7$	$E_4 + E_6$
E_6	$A_1 + [A_2] + E_8$	$E_1 + E_7$	$E_2 + E_6$	$E_3 + E_5$
E_7		$A_1 + [A_2] + E_6$	$E_1 + E_5$	$E_2 + E_4$
E_8			$A_1 + [A_2] + E_4$	$E_1 + E_3$
E_9				$A_1 + [A_2] + E_2$

$O, O_h^1, T^2, T_d, T_h^{1,2}$	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_2		A_1	E	T_2	T_1
E			$A_1 + [A_2] + E$	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$
T_1				$A_1 + E + [T_1] + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$
T_2					$A_1 + E + [T_1] + T_2$

D_∞, $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$[1]	Σ^+	Σ^-	Π	Δ	Φ	Γ
Σ^+	Σ^+	Σ^-	Π	Δ	Φ	Γ
Σ^-		Σ^+	Π	Δ	Φ	Γ
Π			$\Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Delta$	$\Pi + \Phi$	$\Delta + \Gamma$	$\Phi + H$
Δ				$\Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Gamma$	$\Pi + H$	$\Delta + I$
Φ					$\Sigma^+ + [\Sigma^-] + I$	$\Pi + H$
Γ						$\Sigma^+ + [\Sigma^-] + K$
⋮						
⋮						
⋮						

I, I_h[1]	A	T_1	T_2	G	H
A	A	T_1	T_2	G	H
T_1		$A + [T_1] + H$	$G + H$	$T_2 + G + H$	$T_1 + T_2 + G + H$
T_2			$A + [T_2] + H$	$T_1 + G + H$	$T_1 + T_2 + G + H$
G				$A + [T_1] + [T_2] + G + H$	$T_1 + T_2 + G + 2H$
H					$A + [T_1] + [T_2] + [G] + G + 2H$

附录 IV　相关表

C_4	C_2
A	A
B	A
E	$2B$

C_6	C_3	C_2
A	A	A
B	A	B
E_1	E	$2B$
E_2	E	$2A$

	z	y	x
D_2	C_2	C_2	C_2
A	A	A	A
B_1	A	B	B
B_2	B	A	B
B_3	B	B	A

D_3	C_3	C_2
A_1	A	A
A_2	A	B
E	E	$A+B$

			C'_2	C''_2
D_4	C_4	C_2	C_2	C_2
A_1	A	A	A	A
A_2	A	A	B	B
B_1	B	A	A	B
B_2	B	A	B	A
E	E	$2B$	$A + B$	$A + B$

D_5	C_5	C_2
A_1	A	A
A_2	A	B
E_1	E_1	$A + B$
E_2	E_2	$A + B$

		C'_2	C''_2				C'_2	C''_2
D_6	C_6	D_3	D_3	D_2	C_3	C_2	C_2	C_2
A_1	A	A_1	A_1	A	A	A	A	A
A_2	A	A_2	A_2	B_1	A	A	B	B
B_1	B	A_1	A_2	B_2	A	B	A	B
B_2	B	A_2	A_1	B_3	A	B	B	A
E_1	E_1	E	E	$B_2 + B_3$	E	$2B$	$A + B$	$A + B$
E_2	E_2	E	E	$A + B_1$	E	$2A$	$A + B$	$A + B$

		$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
C_{2v}	C_2	C_s	C_s
A_1	A	A'	A'
A_2	A	A''	A''
B_1	B	A'	A''
B_2	B	A''	A'

C_{3v}	C_3	C_s
A_1	A	A'
A_2	A	A''
E	E	$A' + A''$

		σ_v	σ_d		σ_v	σ_d
C_{4v}	C_4	C_{2v}	C_{2v}	C_2	C_s	C_s
A_1	A	A_1	A_1	A	A'	A'
A_2	A	A_2	A_2	A	A''	A''
B_1	B	A_1	A_2	A	A'	A''
B_2	B	A_2	A_1	A	A''	A'
E	E	$B_1 + B_2$	$B_1 + B_2$	$2B$	$A' + A''$	$A' + A''$

C_{5v}	C_5	C_s
A_1	A	A'
A_2	A	A''
E_1	E_1	$A' + A''$
E_2	E_2	$A' + A''$

		σ_v	σ_d	$\sigma_v \to \sigma(zx)$			σ_v	σ_d
C_{6v}	C_6	C_{3v}	C_{3v}	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_s
A_1	A	A_1	A_1	A_1	A	A	A'	A'
A_2	A	A_2	A_2	A_2	A	A	A''	A''
B_1	B	A_1	A_2	B_1	A	B	A'	A''
B_2	B	A_2	A_1	B_2	A	B	A''	A'
E_1	E_1	E	E	$B_1 + B_2$	E	$2B$	$A' + A''$	$A' + A''$
E_2	E_2	E	E	$A_1 + A_2$	E	$2A$	$A' + A''$	$A' + A''$

C_{2h}	C_2	C_s	C_i
A_g	A	A'	A_g
B_g	B	A''	A_g
A_u	A	A''	A_u
B_u	B	A'	A_u

C_{3h}	C_3	C_s
A'	A	A'
E'	E	$2A'$
A''	A	A''
E''	E	$2A''$

C_{4h}	C_4	S_4	C_{2h}	C_2	C_s	C_i
A_g	A	A	A_g	A	A'	A_g
B_g	B	B	A_g	A	A'	A_g
E_g	E	E	$2B_g$	$2B$	$2A''$	$2A_g$
A_u	A	B	A_u	A	A''	A_u
B_u	B	A	A_u	A	A''	A_u
E_u	E	E	$2B_u$	$2B$	$2A'$	$2A_u$

C_{5h}	C_5	C_s
A'	A	A'
E'_1	E_1	$2A'$
E'_2	E_2	$2A'$
A''	A	A''
E''_1	E_1	$2A''$
E''_2	E_2	$2A''$

C_{6h}	C_6	C_{3h}	S_6	C_{2h}	C_3	C_2	C_s	C_i
A_g	A	A'	A_g	A_g	A	A	A'	A_g
B_g	B	A''	A_g	B_g	A	B	A''	A_g
E_{1g}	E_1	E''	E_g	$2B_g$	E	$2B$	$2A''$	$2A_g$
E_{2g}	E_2	E'	E_g	$2A_g$	E	$2A$	$2A'$	$2A_g$
A_u	A	A''	A_u	A_u	A	A	A''	A_u
B_u	B	A'	A_u	B_u	A	B	A'	A_u
E_{1u}	E_1	E'	E_u	$2B_u$	E	$2B$	$2A'$	$2A_u$
E_{2u}	E_2	E''	E_u	$2A_u$	E	$2A$	$2A''$	$2A_u$

		$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
D_{2h}	D_2	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2h}	C_{2h}	C_{2h}	C_2	C_2	C_2	C_s	C_s	C_s
A_g	A	A_1	A_1	A_1	A_g	A_g	A_g	A	A	A	A'	A'	A'
B_{1g}	B_1	A_2	B_2	B_1	A_g	B_g	B_g	A	B	B	A'	A''	A''
B_{2g}	B_2	B_1	A_2	B_2	B_g	A_g	B_g	B	A	B	A''	A'	A''
B_{3g}	B_3	B_2	B_1	A_2	B_g	B_g	A_g	B	B	A	A''	A''	A'
A_u	A	A_2	A_2	A_2	A_u	A_u	A_u	A	A	A	A''	A''	A''
B_{1u}	B_1	A_1	B_1	B_2	A_u	B_u	B_u	A	B	B	A''	A'	A'
B_{2u}	B_2	B_2	A_1	B_1	B_u	A_u	B_u	B	A	B	A'	A''	A'
B_{3u}	B_3	B_1	B_2	A_1	B_u	B_u	A_u	B	B	A	A'	A'	A''

				$\sigma_h \to \sigma_v(zy)$			σ_h	σ_v
D_{3h}	C_{3h}	D_3	C_{3v}	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_s
A'_1	A'	A_1	A_1	A_1	A	A	A'	A'
A'_2	A'	A_2	A_2	B_2	A	B	A'	A''
E'	E'	E	E	$A_1 + B_2$	E	$A + B$	$2A'$	$A' + A''$
A''_1	A''	A_1	A_2	A_2	A	A	A''	A''
A''_2	A''	A_2	A_1	B_1	A	B	A''	A'
E''	E''	E	E	$A_2 + B_1$	E	$A + B$	$2A''$	$A' + A''$

		$C'_2 \to C'_2$	$C''_2 \to C'_2$			C'_2	C''_2	
D_{4h}	D_4	D_{2d}	D_{2d}	C_{4v}	C_{4h}	D_{2h}	D_{2h}	C_4
A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_1	A_g	A_g	A_g	A
A_{2g}	A_2	A_2	A_2	A_2	A_g	B_{1g}	B_{1g}	A
B_{1g}	B_1	B_1	B_2	B_1	B_g	A_g	B_{1g}	B
B_{2g}	B_2	B_2	B_1	B_2	B_g	B_{1g}	A_g	B
E_g	E	E	E	E	E_g	$B_{2g} + B_{3g}$	$B_{2g} + B_{3g}$	E
A_{1u}	A_1	B_1	B_1	A_2	A_u	A_u	A_u	A
A_{2u}	A_2	B_2	B_2	A_1	A_u	B_{1u}	B_{1u}	A
B_{1u}	B_1	A_1	A_2	B_2	B_u	A_u	B_{1u}	B
B_{2u}	B_2	A_2	A_1	B_1	B_u	B_{1u}	A_u	B
E_u	E	E	E	E	E_u	$B_{2u} + B_{3u}$	$B_{2u} + B_{3u}$	E

续表

		C'_2	C''_2	C_2,σ_v	C_2,σ_d	C'_2	C''_2
D_{4h}	S_4	D_2	D_2	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
A_{1g}	A	A	A	A_1	A_1	A_1	A_1
A_{2g}	A	B_1	B_1	A_2	A_2	B_1	B_1
B_{1g}	B	A	B_1	A_1	A_2	A_1	B_1
B_{2g}	B	B_1	A	A_2	A_1	B_1	A_1
E_g	E	B_2+B_3	B_2+B_3	B_1+B_2	B_1+B_2	A_2+B_2	A_2+B_2
A_{1u}	B	A	A	A_2	A_2	A_2	A_2
A_{2u}	B	B_1	B_1	A_1	A_1	B_2	B_2
B_{1u}	A	A	B_1	A_2	A_1	A_2	B_2
B_{2u}	A	B_1	A	A_1	A_2	B_2	A_2
E_u	E	B_2+B_3	B_2+B_3	B_1+B_2	B_1+B_2	A_1+B_1	A_1+B_1

	C_2	C'_2	C''_2	C_2	C'_2	C''_2	σ_h	σ_v	σ_d	
D_{4h}	C_{2h}	C_{2h}	C_{2h}	C_2	C_2	C_2	C_s	C_s	C_s	C_i
A_{1g}	A_g	A_g	A_g	A	A	A	A'	A'	A'	A_g
A_{2g}	A_g	B_g	B_g	A	B	B	A'	A''	A''	A_g
B_{1g}	A_g	A_g	B_g	A	A	B	A'	A'	A''	A_g
B_{2g}	A_g	B_g	A_g	A	B	A	A'	A''	A'	A_g
E_g	$2B_g$	A_g+B_g	A_g+B_g	$2B$	$A+B$	$A+B$	$2A''$	$A'+A''$	$A'+A''$	$2A_g$
A_{1u}	A_u	A_u	A_u	A	A	A	A''	A''	A''	A_u
A_{2u}	A_u	B_u	B_u	A	B	B	A''	A'	A'	A_u
B_{1u}	A_u	A_u	B_u	A	A	B	A''	A''	A'	A_u
B_{2u}	A_u	B_u	A_u	A	B	A	A''	A'	A''	A_u
E_u	$2B_u$	A_u+B_u	A_u+B_u	$2B$	$A+B$	$A+B$	$2A'$	$A'+A''$	$A'+A''$	$2A_u$

					$\sigma_h \to \sigma(xz)$		σ_h	σ_v
D_{5h}	D_5	C_{5v}	C_{5h}	C_5	C_{2v}	C_2	C_s	C_s
A_1'	A_1	A_1	A'	A	A_1	A	A'	A'
A_2'	A_2	A_2	A'	A	B_1	B	A'	A''
E_1'	E_1	E_1	E'_1	E_1	$A_1 + B_1$	$A + B$	$2A'$	$A' + A''$
E_2'	E_2	E_2	E_2'	E_2	$A_1 + B_1$	$A + B$	$2A'$	$A' + A''$
A_1''	A_1	A_2	A''	A	A_2	A	A''	A''
A_2''	A_2	A_1	A''	A	B_2	B	A''	A'
E_1''	E_1	E_1	E_1''	E_1	$A_2 + B_2$	$A + B$	$2A''$	$A' + A''$
E_2''	E_2	E_2	E''_2	E_2	$A_2 + B_2$	$A + B$	$2A''$	$A' + A''$

		C_2'	C_2''			C_2''	C_2'	$\sigma_h \to \sigma(xy)$ $\sigma_v \to \sigma(yz)$
D_{6h}	D_6	D_{3h}	D_{3h}	C_{6v}	C_{6h}	D_{3d}	D_{3d}	D_{2h}
A_{1g}	A_1	A_1'	A_1'	A_1	A_g	A_{1g}	A_{1g}	A_g
A_{2g}	A_2	A_2'	A_2'	A_2	A_g	A_{2g}	A_{2g}	B_{1g}
B_{1g}	B_1	A_1''	A_2''	B_2	B_g	A_{2g}	A_{1g}	B_{2g}
B_{2g}	B_2	A_2''	A_1''	B_1	B_g	A_{1g}	A_{1g}	B_{3g}
E_{1g}	E_1	E''	E''	E_1	E_{1g}	E_g	E_g	$B_{2g} + B_{3g}$
E_{2g}	E_2	E'	E'	E_2	E_{2g}	E_g	E_g	$A_g + B_{1g}$
A_{1u}	A_1	A_1''	A_1''	A_2	A_u	A_{1u}	A_{1u}	A_u
A_{2u}	A_2	A_2''	A_2''	A_1	A_u	A_{2u}	A_{2u}	B_{1u}
B_{1u}	B_1	A_1'	A_2'	B_1	B_u	A_{2u}	A_{1u}	B_{2u}
B_{2u}	B_2	A_2'	A_1'	B_2	B_u	A_{1u}	A_{2u}	B_{3u}
E_{1u}	E_1	E'	E'	E_1	E_{1u}	E_u	E_u	$B_{2u} + B_{3u}$
E_{2u}	E_2	E''	E''	E_2	E_{2u}	E_u	E_u	$A_u + B_{1u}$

续表

			C'_2	C''_2	σ_v	σ_d		
D_{6h}	C_6	C_{3h}	D_3	D_3	C_{3v}	C_{3v}	S_6	D_2
A_{1g}	A	A'	A_1	A_1	A_1	A_1	A_g	A
A_{2g}	A	A'	A_2	A_2	A_2	A_2	A_g	B_1
B_{1g}	B	A''	A_1	A_2	A_2	A_1	A_g	B_2
B_{2g}	B	A''	A_2	A_1	A_1	A_2	A_g	B_3
E_{1g}	E_1	E''	E	E	E	E	E_g	$B_2 + B_3$
E_{2g}	E_2	E'	E	E	E	E	E_g	$A + B_1$
A_{1u}	A	A''	A_1	A_1	A_2	A_2	A_u	A
A_{2u}	A	A''	A_2	A_2	A_1	A_1	A_u	B_1
B_{1u}	B	A'	A_1	A_2	A_1	A_2	A_u	B_2
B_{2u}	B	A'	A_2	A_1	A_2	A_1	A_u	B_3
E_{1u}	E_1	E'	E	E	E	E	E_u	$B_2 + B_3$
E_{2u}	E_2	E''	E	E	E	E	E_u	$A + B_1$

	C'_2	C''_2	C'_2	C_2	C''_2	
D_{6h}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2h}	C_{2h}	C_{2h}	C_3
A_{1g}	A_1	A_1	A_g	A_g	A_g	A
A_{2g}	B_1	B_1	B_g	A_g	B_g	A
B_{1g}	A_2	B_2	A_g	B_g	B_g	A
B_{2g}	B_2	A_2	B_g	B_g	A_g	A
E_{1g}	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_2$	$A_g + B_g$	$2B_g$	$A_g + B_g$	E
E_{2g}	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_1$	$A_g + B_g$	$2A_g$	$A_g + B_g$	E
A_{1u}	A_2	A_2	A_u	A_u	A_u	A
A_{2u}	B_2	B_2	B_u	A_u	B_u	A
B_{1u}	A_1	B_1	A_u	B_u	B_u	A
B_{2u}	B_1	A_1	B_u	B_u	A_u	A
E_{1u}	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_1$	$A_u + B_u$	$2B_u$	$A_u + B_u$	E
E_{2u}	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_2$	$A_u + B_u$	$2A_u$	$A_u + B_u$	E

续表

	C_2	C_2'	C_2''	σ_h	σ_d	σ_v	
D_{6h}	C_2	C_2	C_2	C_s	C_s	C_s	C_i
A_{1g}	A	A	A	A'	A'	A'	A_g
A_{2g}	A	B	B	A'	A''	A''	A_g
B_{1g}	B	A	B	A''	A'	A''	A_g
B_{2g}	B	B	A	A''	A''	A'	A_g
E_{1g}	$2B$	$A+B$	$A+B$	$2A''$	$A'+A''$	$A'+A''$	$2A_g$
E_{2g}	$2A$	$A+B$	$A+B$	$2A'$	$A'+A''$	$A'+A''$	$2A_g$
A_{1u}	A	A	A	A''	A''	A''	A_u
A_{2u}	A	B	B	A''	A'	A'	A_u
B_{1u}	B	A	B	A'	A''	A'	A_u
B_{2u}	B	B	A	A'	A'	A''	A_u
E_{1u}	$2B$	$A+B$	$A+B$	$2A'$	$A'+A''$	$A'+A''$	$2A_u$
E_{2u}	$2A$	$A+B$	$A+B$	$2A''$	$A'+A''$	$A'+A''$	$2A_u$

		$C_2 \to C_2(z)$		C_2	C_2'	
D_{2d}	S_4	D_2	C_{2v}	C_2	C_2	C_s
A_1	A	A	A_1	A	A	A'
A_2	A	B_1	A_2	A	B	A''
B_1	B	A	A_2	A	A	A''
B_2	B	B_1	A_1	A	B	A'
E	E	B_2+B_3	B_1+B_2	$2B$	$A+B$	$A'+A''$

D_{3d}	D_3	C_{3v}	S_6	C_3	C_{2h}	C_2	C_s	C_i
A_{1g}	A_1	A_1	A_g	A	A_g	A	A'	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	A_g	A	B_g	B	A''	A_g
E_g	E	E	E_g	E	$A_g + B_g$	$A + B$	$A' + A''$	$2A_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_u	A	A_u	A	A''	A_u
A_{2u}	A_2	A_1	A_u	A	B_u	B	A'	A_u
E_u	E	E	E_u	E	$A_u + B_u$	$A + B$	$A' + A''$	$2A_u$

						C_2	C'_2	
D_{4d}	D_4	C_{4v}	S_8	C_4	C_{2v}	C_2	C_2	C_s
A_1	A_1	A_1	A	A	A_1	A	A	A'
A_2	A_2	A_2	A	A	A_2	A	B	A''
B_1	A_1	A_2	B	A	A_2	A	A	A''
B_2	A_2	A_1	B	A	A_1	A	B	A'
E_1	E	E	E_1	E	$B_1 + B_2$	$2B$	$A + B$	$A' + A''$
E_2	$B_1 + B_2$	$B_1 + B_2$	E_2	$2B$	$A_1 + A_2$	$2A$	$A + B$	$A' + A''$
E_3	E	E	E_3	E	$B_1 + B_2$	$2B$	$A + B$	$A' + A''$

D_{5d}	D_5	C_{5v}	C_5	C_2	C_s	C_i
A_{1g}	A_1	A_1	A	A	A'	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	A	B	A''	A_g
E_{1g}	E_1	E_1	E_1	$A + B$	$A' + A''$	$2A_g$
E_{2g}	E_2	E_2	E_2	$A + B$	$A' + A''$	$2A_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A	A	A''	A_u
A_{2u}	A_2	A_1	A	B	A'	A_u
E_{1u}	E_1	E_1	E_1	$A + B$	$A' + A''$	$2A_u$
E_{2u}	E_2	E_2	E_2	$A + B$	$A' + A''$	$2A_u$

D_{6d}	D_6	C_{6v}	C_6	D_{2d}	D_3	C_{3v}
A_1	A_1	A_1	A	A_1	A_1	A_1
A_2	A_2	A_2	A	A_2	A_2	A_2
B_1	A_1	A_2	A	B_1	A_1	A_2
B_2	A_2	A_1	A	B_2	A_2	A_1
E_1	E_1	E_1	E_1	E	E	E
E_2	E_2	E_2	E_2	$B_1 + B_2$	E	E
E_3	$B_1 + B_2$	$B_1 + B_2$	$2B$	E	$A_1 + A_2$	$A_1 + A_2$
E_4	E_2	E_2	E_2	$A_1 + A_2$	E	E
E_5	E_1	E_1	E_1	E	E	E

续表

					C_2	C'_2	
D_{6d}	D_2	C_{2v}	S_4	C_3	C_2	C_2	C_s
A_1	A	A_1	A	A	A	A	A'
A_2	B_1	A_2	A	A	A	B	A''
B_1	A	A_2	B	A	A	A	A''
B_2	B_1	A_1	B	A	A	B	A'
E_1	B_2+B_3	B_1+B_2	E	E	$2B$	$A+B$	$A'+A''$
E_2	$A+B_1$	A_1+A_2	$2B$	E	$2A$	$A+B$	$A'+A''$
E_3	B_2+B_3	B_1+B_2	E	$2A$	$2B$	$A+B$	$A'+A''$
E_4	$A+B_1$	A_1+A_2	$2A$	E	$2A$	$A+B$	$A'+A''$
E_5	B_2+B_3	B_1+B_2	E	E	$2B$	$A+B$	$A'+A''$

S_4	C_2
A	A
B	A
E	$2B$

S_6	C_3	C_i
A_g	A	A_g
E_g	E	$2A_g$
A_u	A	A_u
E_u	E	$2A_u$

S_8	C_4	C_2
A	A	A
B	A	A
E_1	E	$2B$
E_2	$2B$	$2A$
E_3	E	$2B$

T	D_2	C_3	C_2
A	A	A	A
E	$2A$	E	$2A$
T	$B_1 + B_2 + B_3$	$A + E$	$A + 2B$

T_h	T	D_{2h}	S_6	D_2
A_g	A	A_g	A_g	A
E_g	E	$2A_g$	E_g	$2A$
T_g	T	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$A_g + E_g$	$B_1 + B_2 + B_3$
A_u	A	A_u	A_u	A
E_u	E	$2A_u$	E_u	$2A$
T_u	T	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$A_u + E_u$	$B_1 + B_2 + B_3$

T_h	C_{2v}	C_{2h}	C_3	C_2	C_s	C_i
A_g	A_1	A_g	A	A	A'	A_g
E_g	$2A_1$	$2A_g$	E	$2A$	$2A'$	$2A_g$
T_g	$A_2 + B_1 + B_2$	$A_g + 2B_g$	$A + E$	$A + 2B$	$A' + 2A''$	$3A_g$
A_u	A_2	A_u	A	A	A''	A_u
E_u	$2A_2$	$2A_u$	E	$2A$	$2A''$	$2A_u$
T_u	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_u + 2B_u$	$A + E$	$A + 2B$	$2A' + A''$	$3A_u$

T_d	T	D_{2d}	C_{3v}	S_4	D_2
A_1	A	A_1	A_1	A	A
A_2	A	B_1	A_2	B	A
E	E	$A_1 + B_1$	E	$A + B$	$2A$
T_1	T	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$A + E$	$B_1 + B_2 + B_3$
T_2	T	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$B + E$	$B_1 + B_2 + B_3$

T_d	C_{2v}	C_3	C_2	C_s
A_1	A_1	A	A	A'
A_2	A_2	A	A	A''
E	$A_1 + A_2$	E	$2A$	$A' + A''$
T_1	$A_2 + B_1 + B_2$	$A + E$	$A + 2B$	$A' + 2A''$
T_2	$A_1 + B_1 + B_2$	$A + E$	$A + 2B$	$2A' + A''$

					$3C_2$
O	T	D_4	D_3	C_4	D_2
A_1	A	A_1	A_1	A	A
A_2	A	B_1	A_2	B	A
E	E	$A_1 + B_1$	E	$A + B$	$2A$
T_1	T	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$A + E$	$B_1 + B_2 + B_3$
T_2	T	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$B + E$	$B_1 + B_2 + B_3$

续表

	$C_2, 2C_2'$		C_2	C'_2
O	D_2	C_3	C_2	C_2
A_1	A	A	A	A
A_2	B_1	A	A	B
E	$A+B_1$	E	$2A$	$A+B$
T_1	$B_1+B_2+B_3$	$A+E$	$A+2B$	$A+2B$
T_2	$A+B_2+B_3$	$A+E$	$A+2B$	$2A+B$

O_h	O	T_d	T_h	D_{4h}	D_{3d}
A_{1g}	A_1	A_1	A_g	A_{1g}	A_{1g}
A_{2g}	A_2	A_2	A_g	B_{1g}	A_{2g}
E_g	E	E	E_g	$A_{1g}+B_{1g}$	E_g
T_{1g}	T_1	T_1	T_g	$A_{2g}+E_g$	$A_{2g}+E_g$
T_{2g}	T_2	T_2	T_g	$B_{2g}+E_g$	$A_{1g}+E_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_u	A_{1u}	A_{1u}
A_{2u}	A_2	A_1	A_u	B_{1u}	A_{2u}
E_u	E	E	E_u	$A_{1u}+B_{1u}$	E_u
T_{1u}	T_1	T_2	T_u	$A_{2u}+E_u$	$A_{2u}+E_u$
T_{2u}	T_2	T_1	T_u	$B_{2u}+E_u$	$A_{1u}+E_u$

参考文献

1 F.A. 科顿著.刘春万等译.群论在化学中的应用.北京:科学出版社,1975

2 鲁崇贤,赵长惠著．分子点群及其应用．北京:高等教育出版社,1995

3 周宏立著．群论与现代化学入门．北京:化学工业出版社,1988

4 肖鹤鸣著．群论基础及其化学应用．北京:兵器工业出版社,1987

5 G. 赫兹堡著．王鼎昌译．分子光谱与分子结构,第一卷(双原子分子光谱). 北京:科学出版社,1983

6 G. 赫兹堡著,王鼎昌译．分子光谱与分子结构,第二卷(多原子分子的红外光谱与拉曼光谱). 北京:科学出版社,1986

7 吴瑾光主编．近代付里叶变换红外光谱技术及应用,上卷．北京:科学技术文献出版社,1994

8 中本一雄著,黄德如等译．无机和配位化合物的红外和拉曼光谱 .北京:化学工业出版社,1991

9 Ira N. 赖文著,徐广智等译．分子光谱学．北京:高等教育出版社,1985

10 张允武等著．分子光谱学．合肥:中国科学技术大学出版社,1988

11 E.B 小威尔逊等著．胡皆汉译．分子振动—红外和拉曼振动光谱理论．北京:科学出版社,1985

12 吴国祯著．分子振动光谱学基础．北京:化学工业出版社,1990

13 周永洽著．分子结构分析．北京:化学工业出版社,1991

14　J.I. 斯坦菲尔德著．蒋栋成等译.分子和辐射—近代分子光谱学导论.北京:科学出版社,1983

15　夏慧荣,王祖赓著．分子光谱学和激光光谱学导论．上海:华东师范大学出版社,1989

16　梁映秋,赵文运著．分子振动和振动光谱．北京:北京大学出版社,1990

17　D.C. Harris, M.D. Bertolucci. Symmetry and Spectroscopy – an Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy. New York: Oxford University Press, 1978